Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

165. BAND, 3. HEFT
MIT 12 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 6. JANUAR 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 165 — Heft 3

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Umland, F., und K.-U. Meckenstock, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. IV. Untersuchung über die Verteilung der Oxinatokomplexe des Calciums und ihre photometrische Bestimmung in Chloroformlösung. Mit 5 Textabbildungen 161

Singh, E. J., and A. K. Dey, Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part III. Metal Citrate Complexes 179

Pirtea, Th. I., und V. Constantinescu, Eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium in Gegenwart von anderen Elementen in Legierungen und Mineralien 183

Ehrlich, P., und Th. Keil, Borsäurebestimmung in Gläsern durch Destillation des Borsäuremethylesters unter Kreislaufführung des Methanols. Mit 1 Textabbildung 188

Rao, K. Bhaskara, Dichrometric Determination of Thallium(I) 193

Rao, K. Bhaskara, Vanadametry. Determination of Trivalent Antimony; Use of Iodine Monochloride Catalyst 195

Ziegler, M., und W. Rittner, Die Trennung des Kobalts von Nickel mit Anionenaustauschern und die photometrische Bestimmung des Kobalts als Cyanatkomplex. Mit 2 Textabbildungen 197

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover

Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln

IV. Untersuchung über die Verteilung der Oxinatokomplexe des Calciums und ihre photometrische Bestimmung in Chloroformlösung*

Von

FRITZ UMLAND und KLAUS-UDO MECKENSTOCK

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. September 1958)

Brauchbare Methoden zur Extraktion des Calciums aus wäßriger Lösung und seiner photometrischen Bestimmung in der organischen Phase sind kaum bekannt, wenn man von den Untersuchungen FLASCHKAS[4] über die Verwendung des Erio OS (Eriochromschwarz T ohne Sulfonsäuregruppen) absieht, in denen unter anderem auch das Calcium als extrahierbar aufgeführt wird. Es lag deshalb nahe, die bisher über das Verhalten der Oxinatokomplexe von Mg und Sr gemachten Beobachtungen auf das Calcium zu übertragen und entsprechende Untersuchungen durchzuführen. Nach DYRSSEN[2] kann Strontium mit Chloroformlösungen hoher Oxinkonzentration (0,1—1 m) extrahiert werden. Magnesium wird schon mit 0,07—0,5 m Oxin-Chloroformlösungen als $MgOx_2$ extrahiert. Mit Chloroformlösungen geringerer Oxinkonzentration (0,007—0,07 m) kann $MgOx_2$ nur aus Lösungen hoher Mg-Salzkonzentration extrahiert werden. Das $MgOx_2$ lagert aber dann nach kurzer Zeit Wasser an und fällt aus der organischen Phase als $MgOx_2 \cdot 2\,H_2O$ wieder aus[9]. Dagegen entsteht unter diesen Bedingungen bei Gegenwart von primären oder sekundären Aminen ein stabiles Ammoniumtrioxinatomagnesiat $RNH_3[MgOx_3]$, das klar im Chloroform löslich ist. Wie bereits bei den Untersuchungen über die Verteilung des $RNH_3[MgOx_3]$ festgestellt wurde, wird Calcium in erheblichem Maße mitextrahiert, wenn die Amin- und/oder Oxinkonzentration über das für die Mg-Extraktion erforderliche Maß erhöht wird. Nach HOFFMANN[5] wird dabei ein Ammoniumtrioxinatocalciat $RNH_3[CaOx_3]$ gebildet, das der entsprechenden Mg-Verbindung analog zusammengesetzt, jedoch weniger stabil ist**. Es entsteht quantitativ bei p_H 11,3 der wäßrigen Phase, wenn die zur

* III. Mitteilung vgl. [9].

** Über Zusammensetzung und Eigenschaften der Tris-(8-hydroxychinolato)-metallate, die auch von anderen zweiwertigen Metallen, wie Mn, Fe, Co, Ni, UO_2^{2+} u. a. gebildet werden, soll an anderer Stelle zusammenhängend berichtet werden.

Extraktion verwendete Chloroformlösung 0,2 m n-Butylamin (2%) und 0,14 m Oxin (2%) enthält. Das ist bei gleichem Amingehalt die 20fache Oxinkonzentration, wie sie zur quantitativen Extraktion von Mg erforderlich ist. Bei derart hohem Oxingehalt wird Calciumoxinat auch bei Abwesenheit von Amin zu mehr als 50% extrahiert (siehe unten) und nähert sich damit dem Verhalten des Strontiums, bei dem ein Aminzusatz auf die Extraktion kaum einen Einfluß hat[5]. Es schien deshalb angebracht, die Extrahierbarkeit der Oxinatocalciumkomplexe sowohl mit als auch ohne Aminzusatz zu untersuchen.

Untersuchungen an reinen Calciumoxinatlösungen in Chloroform bei Gegenwart von n-Butylamin

Die folgenden Untersuchungen wurden im wesentlichen durchgeführt, wie es bei der analogen Untersuchung des Mg-Oxinates beschrieben ist[9]: Die wäßrige Ausgangslösung bestand im Normalfall aus einer 10^{-4} m $Ca(NO_3)_2$-Lösung, die gleichzeitig 0,1 n an NH_3 war. Etwaige Zusätze an Komplexbildnern (z. B. NaK-Tartrat) hatten, wenn nicht anders bemerkt, die Konzentration 0,1 n. Die chloroformische Ausgangslösung enthielt 2% (0,14 m) Oxin und gleichzeitig 2% (0,2 m) n-Butylamin. In einem Scheidetrichter von 130 ml Inhalt wurden gleiche Volumina beider Phasen (meist je 50 ml) eine Minute von Hand geschüttelt. Diese Zeit war, wie besonders geprüft wurde, zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes ausreichend. Nach Trennung der Phasen wurde das Chloroform sofort durch Schütteln mit einer Spatelspitze (etwa 0,5 g) wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und zur Extinktionsmessung verwendet. Extinktionsmessungen wurden, wenn nicht anders bemerkt, in 1 cm-Glasküvetten mit dem Filterphotometer „Elko II" der Firma Zeiss unter Verwendung des Filters S38E durchgeführt. In der wäßrigen Phase wurde der p_H-Wert kontrolliert. Er betrug unter den beschriebenen Bedingungen 11,3.

Auf diese Weise hergestellte Chloroformlösungen des Ca-Komplexes sind nicht haltbar. Die Extinktion der Lösungen nimmt zunächst rasch, dann langsamer ab. Ein Endwert wird, wie besonders geprüft worden ist, selbst nach 15 Std noch nicht erreicht. Die Lösungen lassen sich jedoch durch Zugabe von 4% Methanol stabilisieren.

In Tab. 1 ist die Zeitabhängigkeit der Extinktion etwa 10^{-4} molarer $C_4H_9NH_3[CaOx_3]$-Lösungen in Chloroform ohne (Spalte 1) und mit 4% Methanolzusatz (Spalten 2—5) dargestellt. Der Methanolzusatz erfolgte zu verschiedenen Zeiten nach der Trocknung mit Na_2SO_4. Als Standzeit Null gilt für Spalte 1 (ohne Methanol) das Zusammengeben der beiden Ausgangslösungen vor der Extraktion, für Spalten 2—5 das Zugeben des Methanols zu der Chloroformlösung.

Wie die Tab. 1 zeigt, kommt man zu gleichen Extinktionswerten, unabhängig davon, ob das Methanol gleich nach der Trocknung mit Na_2SO_4 oder später zugesetzt wird, wenn die Extinktion der methanolfreien Lösung bereits erheblich abgenommen hat. Die Extinktion bei Gegenwart von Methanol durchläuft 30—60 min nach der Zugabe ein flaches Minimum, das jedoch nur 1—2% unter dem Endwert liegt und deshalb im allgemeinen nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Eine bessere Stabilisierung der Lösung kann durch einen höheren Methanolzusatz und/oder Amingehalt bei der Extraktion erhalten werden. Das ist jedoch unzweckmäßig, weil die Extinktion reiner Oxinlösungen in Chloroform durch Amin oder Alkohol ganz beträchtlich

Tabelle 1. *Zeitabhängigkeit der Extinktion einer 10^{-4} m $C_4H_9NH_3[CaOx_3]$-Lösung ohne und mit 4% Methanolzusatz in Chloroform*

Standzeit (min)	1	2	3	4	5
	ohne Methanol	mit Zusatz von 4% Methanol nach			
		0 min	5 min	10 min	15 min
4	~ 0,44	0,532	—	0,510	—
8	~ 0,42	0,518	—	0,506	—
15	0,399	0,496	0,505	0,501	0,507
30	0,387	—	0,499	0,499	0,501
60	0,381	0,500	0,498	0,503	0,505
120	—	0,503	0,502	0,506	0,507
180	—	0,506	—	0,505	0,506
240	0,365	0,505	0,503	0,507	0,506

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion reiner Oxin-Chloroformlösungen vom Amin und Methanolgehalt*

a Vergleichslösung 2% Oxin (1 cm-Küv.)		b Vergleichslösung 2% Oxin + 2% n-Butylamin (1 cm-Küv.)	
% n-Butylamin	Extinktion	% Methanol	Extinktion
1,0	0,098	2,0	0,161
1,4	0,144	3,0	0,275
2,0	0,200	3,4	0,310
2,6	0,266	4,0	0,355
3,2	0,344	4,4	0,390
4,0	0,420	5,0	0,440
5,0	0,503	6,0	0,503

erhöht wird. Die Abhängigkeit der Extinktion reiner Oxin-Chloroformlösungen vom Amin- (a) und Methanolgehalt (b) ist in Tab. 2 dargestellt. Die Extinktionszunahme erfolgt im untersuchten Bereich geradlinig mit der Amin- bzw. Methanolkonzentration. Sie beträgt, auf die Schichtdicke 1 cm bezogen, 0,102 (± 0,001) Extinktionseinheiten je 1% n-Butylamin in einer reinen 2% Oxin enthaltenden Chloroformlösung und 0,088 (± 0,002) Einheiten je 1% Methanolzusatz zu einer 2% Oxin und 2% n-Butylamin enthaltenden Chloroformlösung.

Der Blindwert bei der Ca-Bestimmung wird also durch den Amin- und Methanolgehalt beträchtlich erhöht. Er ist jedoch genau reproduzierbar und kann — bei Verwendung verschiedener (bekannter!) Methanol-Zusätze — auch rechnerisch berücksichtigt werden.

Noch größer ist der Einfluß mehrwertiger Alkohole. So erhöht sich die Extinktion einer 2% Oxin und 2% Butylamin enthaltenden Chloroformlösung von 0,365 (d = 1 cm, gegen reines Chloroform gemessen) bei Zusatz von 0,4% Glykol auf 0,995, von 1% Glykol auf > 1,30, bei Zusatz von 4% Methanol vergleichsweise auf 0,720. Etwas geringer ist die Extinktionserhöhung bei Zusatz von 4% Dioxan (0,665), das ebenfalls zur Stabilisierung dienen kann.

Die Extinktionserhöhung durch Alkohole und Amine wirkte sich nicht nur auf reine Oxinlösungen, sondern auch auf die Extinktion der Oxinatocalciumkomplexe aus (siehe weiter unten bei Spektren). Diese Eigenschaft legte den Versuch nahe, eine Empfindlichkeitssteigerung der photometrischen Ca-Bestimmung durch eine zweite Verteilung zwischen Chloroform und mehrwertigen, mit Chloroform unvollständig mischbaren Alkoholen zu erreichen. Wir fanden, daß beim Schütteln der Ca-Oxinatlösungen in Chloroform mit Glykol 81%, mit Glycerin 66% von Ca in die alkoholische Phase übergehen (bezogen auf gleiche Endvolumina).

Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varkappa$ beim Absorptionsmaximum (λ als Index in mμ) des Ca-Oxinates betragen in Glykol $\varkappa_{370} = 15300$ und in Glycerin $\varkappa_{375} = 18900$. Sie liegen damit 2,5—3mal so hoch wie in einer 2% Amin und 4% Methanol enthaltenden Chloroformlösung ($\varkappa_{370-375} = 6370$, vgl. Abb. 2, Kurve 4). Eine Ausnutzung dieses Effektes für analytische Zwecke ist jedoch im Falle des Calciums nicht möglich, weil auch ein großer Teil des hohen Oxingehaltes mit in die alkoholische Phase übergeht und eine sehr hohe Untergrundextinktion bewirkt. Die Methode kann jedoch Bedeutung gewinnen für die Abtrennung solcher zweiwertigen Elemente, die mit sehr viel geringerem Oxinüberschuß extrahiert werden können, wie z. B. Zn, Cd oder Cu.

Bei Dioxanzusatz ist die Extinktion des Oxinatocalciumkomplexes geringer als bei Methanolzusatz. Zum Beispiel beträgt der mol. dek. Extinktionskoeffizient im Absorptionsmaximum bei Zusatz von 10% Dioxan nach Extraktion bei Gegenwart von 2% n-Butylamin $\varkappa_{375} = 5250$. Im Gegensatz zu der Stabilisierung mit Methanol nimmt nach Dioxanzusatz die Extinktion der Calciumoxinatlösung zunächst zu (etwa 4%). Sie erreicht nach 20—30 min einen Höchstwert, bleibt etwa 30 min konstant und fällt dann langsam wieder ab, ohne daß — wie bei Methanolzusatz — ein konstanter Endwert erreicht wird. Im folgenden ist stets mit Methanol stabilisiert worden.

Untersuchung über die Extrahierbarkeit des Calciumoxinates mit Chloroform bei Abwesenheit von Amin

Die Extrahierbarkeit des Calciums mit reinen Oxin-Chloroformlösungen in Abhängigkeit von der Oxinkonzentration wurde in Abb. 1 dargestellt. Eine quantitative Extraktion des Calciums erfolgte ab 9% Oxingehalt der Chloroformphase.

Der p_H-Wert der wäßrigen Phase betrug 11,3 (Ammoniakpuffer), die Ca-Konzentration 10^{-4} m, die Schüttelzeit je eine Minute bei gleichen Volumina (50 ml) der beiden Phasen. Der Ca-Gehalt der Chloroformphase wurde in einem aliquoten Teil ermittelt, indem das Ca durch eine wäßrige Lösung von p_H 8 reextrahiert und dann unter den weiter unten aufgeführten Bedingungen zur Aufnahme einer Eichkurve nach Aminzusatz erneut extrahiert und photometrisch bestimmt wurde. Die so gemessenen Werte wurden durch die ausgezogene Kurve in Abb. 1 wiedergegeben.

Außerdem wurde in der unveränderten Chloroformlösung nach der 1. Extraktion auch direkt die Extinktion gemessen. Der Chloroformextrakt, bzw. ein aliquoter Teil, wurde mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und ohne Methanolzusatz unmittelbar verwendet. Auch hierbei trat eine langsame Extinktionsabnahme mit der Zeit

auf, die aber wesentlich geringer war, als nach der Extraktion bei Gegenwart von Amin ohne Methanolstabilisierung; sie betrug etwa 2% in 30 min. Zur Ausschaltung eines Fehlers wurde jeweils genau 15 min nach Extraktionsbeginn gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung ohne Ca-Zusatz gemessen. Aus den nach der Rückbestimmungsmethode (oben) bekannten Ca-Gehalten der Chloroformphase ergab sich der (auf Messung mit dem Filterphotometer, Filter S38E bezogene) „praktische" molare, dekadische Extinktionskoeffizient zu $\varkappa_{S38E} = 4390$ (vgl. auch Spektrum 1 in Abb. 2). Zur Berechnung dieses Wertes wurden nur die Extraktionswerte bis 7% Oxin benutzt. Bei höheren Oxingehalten fiel $\varkappa_{S38E}$ wieder ab, z. B. auf 3720 bei 10% Oxingehalt der Chloroformphase. Dieser Abfall ist in der Abb. 1 durch die gestrichelte Kurve demonstriert, indem der scheinbare Ca-Gehalt der Chloroformphase aus den direkten Extinktionsmessungen mit dem Wert $\varkappa_{S38E} = 4390$ berechnet wurde.

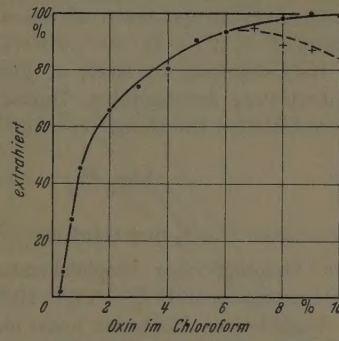

Abb. 1. Abhängigkeit der Verteilung des Calciumoxinates von der Oxinkonzentration bei p_H 11,3 ohne Aminzusatz. •—• Bestimmung des Ca-Gehaltes der Chloroformphase (oberhalb 6% Oxin) nach der Standardmethode. + — — + Berechnung des Ca-Gehaltes der Chloroformphase aus dem Extinktionskoeffizienten des $CaOx_2$

Aus der Abnahme des Extinktionskoeffizienten folgt, daß bei hohen Oxinkonzentrationen offenbar eine andere Verbindung mit geringerer Absorption extrahiert wird. Um diese Annahme zu belegen, ist einmal die Zusammensetzung des mit 0,3—7%igen Oxin-Chloroformlösungen extrahierten Komplexes aus den Meßdaten der Abb. 1 berechnet und zum anderen versucht worden, den bei höheren Oxinkonzentrationen entstehenden Ca-Komplex — wenigstens in Lösung — weitgehend rein darzustellen.

Berechnung der Zusammensetzung des ohne Aminzusatz extrahierten Calciumoxinates

Bezeichnet man mit a die Ausgangskonzentration des Calciums (10^{-4} m), mit b die des Oxins (variabel) und sei x die Gesamtkonzentration, x_0 die Konzentration des gebildeten Komplexes in der organischen Phase, so ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Formel:

$$\frac{(a-x)_w \cdot (b-nx)_w^n}{x_0} = \frac{D_x}{k_x} \cdot c = E\,. \qquad (1)$$

Der Index $_w$ bezieht sich auf die wäßrige Phase. D_x ist die Dissoziationskonstante des Komplexes für die wäßrige Phase, $k_x = x_0/x_w$ der Verteilungskoeffizient und $c = 1 + \frac{[H^+]}{D_1}\left(1 + k_b + \frac{[H^+]}{D_2}\right)$ enthält die Dissoziationskonstanten D_1 und D_2 und den Verteilungskoeffizienten k_b des Komplexbildners. Bei konstantem p_H-Wert ist c = konstant.

In Anlehnung an die Methode von Edmonds u. Birnbaum[3] wurde die Konstante E berechnet, indem unter Verwendung der Meßwerte der

Abb. 1 für den stöchiometrischen Faktor n die ganzen Zahlen von 1—4 eingesetzt wurden. Da $b \gg nx$, wurde nx vernachlässigt. Während für $n = 1, 3$ und 4 die berechneten E-Werte einen systematischen Gang über mehrere Zehnerpotenzen aufweisen, erhält man eine relativ gute Konstanz ($E = 12\ (\pm 5) \cdot 10^{-3}$) für $n = 2$.

In Anlehnung an Bent u. French[1] wurde ferner eine graphische Auswertung durchgeführt. Durch Logarithmieren und Umformen der vereinfachten Gleichung (1) erhält man

$$\log \frac{x_0}{a - x} = -\log E + n \log b\ . \qquad (2)$$

Setzt man $x = x_0$ und trägt $\log \frac{x_0}{a - x_0}$ gegen $\log b$ auf, so erhält man aus der Steigung einer ausgleichenden Geraden $n = 1{,}85$ und aus dem Ordinatenabschnitt $E = 14{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Nach beiden Methoden kann man $n = 2$ als den wahrscheinlichsten Wert annehmen. Bei Oxinkonzentrationen $< 7\%$ (0,49 m) wird demnach das normale $CaOx_2$ extrahiert, entsprechend der $MgOx_2$-Extraktion bei Abwesenheit von Amin.

Zum Vergleich sei angeführt, daß Dyrssen[2] aus Verteilungsversuchen von Strontiumoxinat zwischen Wasser und Chloroform auf einen Komplex $SrOx_2 \cdot 2\,HOx$ schließt. Wertet man jedoch die von Dyrssen bei p_H 11,3 ($\pm$ 0,1) durchgeführten Verteilungsversuche (4 Meßpunkte mit $b = 1{,}0—0{,}5—0{,}2—0{,}1$ m) nach Gl. (2) aus, so erhält man $n = 3{,}0$ ($\pm$ 0,5). Wegen der geringen Anzahl der Meßpunkte (4) muß vorläufig die Frage offen bleiben, ob das extrahierbare Strontiumoxinat 4 Oxinreste, wie das gefällte Bariumoxinat $BaOx_2 \cdot 2\,HOx$[7] enthält oder 3 Oxinreste, wie die Alkylammoniumverbindungen von Mg[9] und Ca[5] oder die gleichfalls von uns[5,8,10] nachgewiesenen Komplexe zweiwertiger Metalle $H[NiOx_3]$, $H[CoOx_3]$, $H[MnOx_3]$ und wahrscheinlich auch $H[FeOx_3]$, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll.

Auf jeden Fall dürfte es einen (aminfreien) Strontiumoxinkomplex geben, der mehr als 2 Oxinreste je 1 Sr enthält und es liegt deshalb nahe, bei hohen Oxinkonzentrationen auch die Existenz eines entsprechenden Ca-Oxinkomplexes anzunehmen.

Versuche, einen solchen — aminfreien — Ca-Komplex in Substanz darzustellen, sind bisher gescheitert. Man erhält jedoch einen Ca-Oxinkomplex mit ebenfalls sehr geringer molarer Absorption in chloroformischer Lösung durch Umsetzung von $Ca(NO_3)_2$ oder $CaCl_2$ mit geschmolzenem Oxin bei 200° C. Bei dieser Temperatur sublimiert, bzw. zersetzt sich das gleichzeitig gebildete Oxiniumsalz des Anions $[H_2Ox]NO_3$ bzw. $[H_2Ox]Cl$ und man erhält eine klare Schmelze, die nach dem Abkühlen völlig klar in Chloroform löslich ist. Der Ca-Gehalt einer solchen Lösung kann nach Reextraktion mit 0,1 n Salzsäure und Bestimmung nach der unten angegebenen Methode ermittelt werden. Jedoch war es wegen des hohen Oxinüberschusses bisher noch nicht möglich, die Zusammensetzung der gelösten Ca-Oxinverbindung zu ermitteln. Wegen des niedrigen Extinktionskoeffizienten (vgl. Abb. 3, Kurve 1) ist es jedoch durchaus wahrscheinlich, daß die abfallenden Extinktionswerte bei der Extraktion des $CaOx_2$ bei hohen Oxinkonzentrationen auf einer teilweisen Bildung des gleichen Komplexes beruhen, wie er offenbar in der Schmelze quantitativ entsteht.

Spektren der verschiedenen Oxinkomplexe des Calciums

Zum Vergleich wurden die Spektren verschiedener, durch Ausschütteln oder durch Auflösen einer Oxinschmelze hergestellter je 10^{-4} m Calciumoxinatlösungen in Chloroform mit dem Spektralphotometer Sp. 500 der Firma Unicam in 1 cm-Quarzküvetten gegen entsprechende Ca-freie Blindlösungen vermessen und in den Abb. 2 und 3 einander gegenübergestellt.

Beim Ausschütteln wurde so verfahren, wie oben für die Extraktion des $CaOx_2$ (bei Abwesenheit von Amin) mit 2%igen Oxinchloroformlösungen beschrieben (Abb. 2, Kurve 1). Dieser Lösung wurden dann nachträglich 4% Methanol (Kurve 2), 2% Butylamin (Kurve 3) oder beides (Kurve 4) zugesetzt. Durch die Verdünnung hervorgerufene Konzentrationsänderungen wurden rechnerisch eliminiert, so daß sämtliche Kurven sich auf 10^{-4} m Ca-Lösungen beziehen. Wie besonders geprüft wurde, erhält man identische Spektren, wenn man entweder nachträglich Amin zusetzt (Kurven 3 und 4) oder bei Gegenwart von Amin ausschüttelt. (Bei diesem Vergleich ist zum Ausschütteln etwas mehr Amin anzuwenden, weil bei p_H 11,3 rund 7% Amin in die wäßrige Phase übergehen.)

Man erkennt aus der Abb. 2, daß durch den Methanolzusatz und mehr noch durch den Aminzusatz die Extinktion des Calciumoxinates erhöht wird. Gleichzeitiger Alkohol- und Aminzusatz

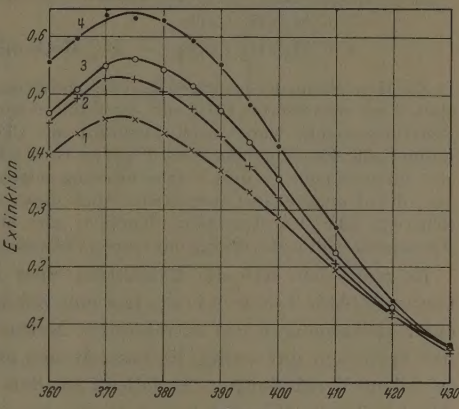

Abb. 2. Spektren von 10^{-4} m Calciumoxinatlösungen in Chloroform (hergestellt durch Ausschütteln; Extinktionsmessung in 1 cm-Küvetten). 1. × ohne weitere Zusätze; 2. + Chloroformlösung enthält 4% Methanol; 3. ∘ Chloroformlösung enthält 2% n-Butylamin; 4. • Chloroformlösung enthält 4% Methanol und 2% n-Butylamin

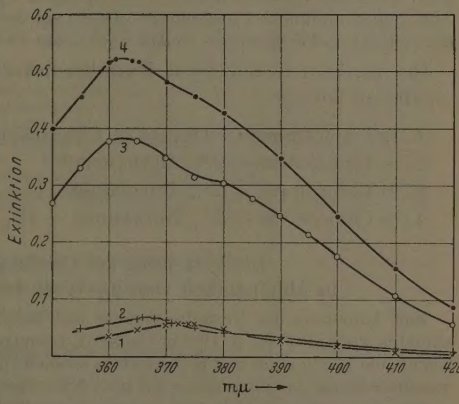

Abb. 3. Spektren von 10^{-4} m Calciumoxinatlösungen in Chloroform (hergestellt durch Auflösen Ca-haltiger Oxinschmelzen). 1. × Lösung in wasserfreiem Chloroform; 2. + Lösung in wasserfreiem Chloroform + 4% Methanol; 3. ∘ Lösung in wasserfreiem Chloroform + 2% n-Butylamin; 4. • Lösung in wasserfreiem Chloroform + 4% Methanol und 2% n-Butylamin

wirkt additiv. Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten im Absorptionsmaximum betragen:

1. $CaOx_2$: $\varkappa_{370} = 4560$;
2. $CaOx_2 + 4\%$ Methanol: $\varkappa_{370} = 5290$;
3. $C_4H_9NH_3[CaOx_3]$: $\varkappa_{375} = 5610$;
4. $C_4H_9NH_3[CaOx_3] + 4\%$ Methanol: $\varkappa_{370} = 6370$.

Zur Herstellung der Lösungen des erschmolzenen Calciumoxinkomplexes wurden etwa 6 mg entwässertes $CaCl_2$ mit 3 g Oxin 10 min bei 200° C geschmolzen. Das Reaktionsprodukt wurde nach Abkühlen mit Chloroform zu einer 10^{-3} m Ca-Lösung aufgelöst, die dann etwa 6%ig an Oxin war. Das Spektrum wurde gegen eine entsprechende Ca-freie Vergleichslösung gemessen und ist in Abb. 3 (Kurve 1) auf 10^{-4} m umgerechnet dargestellt. Auch dieser Lösung wurden 4% Methanol (Kurve 2) oder 2% Butylamin (Kurve 3) oder beides (Kurve 4) zugesetzt. Bei Aminzusatz wurde gleichzeitig mit reinem Chloroform auf 10^{-4} m verdünnt.

Es zeigt sich, daß die Extinktion einer Lösung des erschmolzenen Oxinates (Abb. 3, Kurve 1) um fast eine Zehnerpotenz tiefer liegt, als die einer gleichmolaren des extrahierten. Methanolzusatz (Kurve 2) ändert das Spektrum nur wenig. Es handelt sich also zweifellos um zwei verschiedene Verbindungen. Auffallend ist, daß bei Amin- oder Amin- und Alkohol-Zusatz (Kurven 3 und 4) eine ganz beträchtliche Extinktionssteigerung und eine Annäherung an die entsprechenden Spektren des extrahierten Oxinates erfolgt.

Vielleicht handelt es sich bei der erschmolzenen Verbindung um die freie Säure $H[CaOx_3]$, die auf Aminzusatz in die salzartige Verbindung $C_4H_9NH_3[CaOx_3]$ übergeht. Allerdings bestehen zwischen den Spektren 3 und 4 der Abb. 3 und denen der Abb. 2 doch merkliche Unterschiede in der Lage der Absorptionsmaxima und Höhe der Extinktionskoeffizienten, so daß noch keine zwingenden Schlüsse zulässig sind.

Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten im Absorptionsmaximum betragen:

1. Erschmolzenes Ca-Oxinat in Chloroform: $\varkappa_{372} = 584$;
2. in Chloroform + 4% Methanol: $\varkappa_{368} = 691$;
3. in Chloroform + 2% Butylamin: $\varkappa_{365} = 3780$;
4. in Chloroform + 2% Butylamin + 4% Methanol: $\varkappa_{361} = 5190$.

Die Verteilung des Calciumoxinates in Abhängigkeit vom p_H-Wert der wäßrigen Phase

Zur Aufnahme der Verteilungskurve der Butylaminverbindung des Calciumoxinates wurden 50 ml je 10^{-4} m $Ca(NO_3)_2$-Lösungen mit 50 ml einer Chloroformlösung, die je 2% Oxin und n-Butylamin enthielt, je 1 min geschüttelt. Bis p_H 11,3 war die wäßrige Ausgangslösung 0,1 n an NH_3. Zur Einstellung kleinerer p_H-Werte wurden kleine Mengen Salzsäure zugesetzt; zur Erzielung höherer p_H-Werte wurde das NH_3 nach und nach durch NaOH ersetzt, wobei oberhalb p_H 12,5 die Konzentration an NaOH über 0,1 n hinaus erhöht werden mußte.

Der p_H-Wert der wäßrigen Phase wurde nach dem Schütteln und Ablassen des Chloroforms unter Verwendung einer alkalifesten Glaselektrode der Firma Schott und einer gesätt. Kalomelelektrode als Bezugselektrode mit dem Universal-p_H-

Meßgerät GM 4491 der Firma Philips gemessen. Die Chloroformphase wurde nach dem Ablassen sofort durch Schütteln mit etwa 0,5 g wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und durch Zugabe von 4% Methanol stabilisiert. Die Extinktion der organischen Phase wurde mit dem Gerät „Elko II", Filter S38E, in 2 cm-Glasküvetten gemessen. Die gemessenen Extinktionswerte wurden mittels der unten beschriebenen Eichkurve in „Prozente extrahiert" umgerechnet und in Abb. 4 graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurden einige Extraktionen ohne Butylaminzusatz mit 1 und 2%iger Oxinchloroformlösung durchgeführt und ebenfalls in Abb. 4 dargestellt.

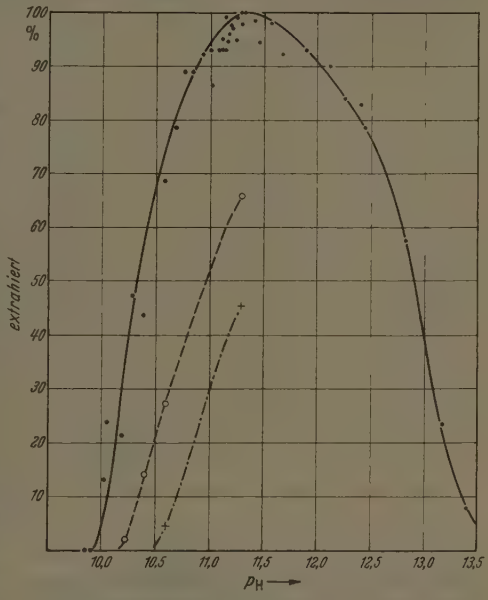

Abb. 4. Abhängigkeit der Verteilung der 8-Hydroxychinolatokomplexe des Calciums vom p_H-Wert der wäßrigen Phase. • — Verteilung zwischen Wasser und einer 2%igen Oxin + 2% n-Butylamin enthaltenden Chloroformlösung. ○ —— Verteilung zwischen Wasser und einer 2%igen Oxin-Chloroformlösung *ohne Aminzusatz*. + — · — · Verteilung zwischen Wasser und einer 1%igen Oxin-Chloroformlösung *ohne Aminzusatz*

Eine nachweisbare Extraktion des Calciums beginnt unter den festgelegten Bedingungen bei p_H 9,9. Mehr als 90% werden zwischen p_H 10,8 und 12,0 extrahiert mit einem Schwerpunkt von praktisch 100% bei p_H 11,3 ($\pm$ 0,1). Ohne Aminzusatz beginnt die Extraktion des Calciums mit 2%iger Oxinchloroformlösung bei etwa p_H 10,2, mit der 1%igen Lösung bei p_H 10,5.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß trotz der bei einmaliger Verteilung etwas streuenden Werte eine analytische Auswertung der Calciumoxinatextraktion bei Gegenwart von n-Butylamin durch 2—3malige Extraktion im Bereich von p_H 11—12 möglich sein muß.

Aufnahme einer Eichkurve

Zur Aufnahme einer Eichkurve wurde die wäßrige $Ca(NO_3)_2$-Lösung, deren Ca-Konzentration zwischen etwa 10^{-5} und $2 \cdot 10^{-4}$ m variiert wurde, auf folgende Weise erschöpfend extrahiert. Zu 50 ml der wäßrigen 0,1 n ammoniakalischen Lösung wurde 1 ml n-Butylamin gegeben. Anschließend wurde mit 24 ml einer 2%igen Oxinlösung in Chloroform 30 sec geschüttelt. Nach Entmischung der Phasen wurde die Chloroformschicht in einen 50 ml-Meßkolben abgelassen. Mit 5 ml weiterer Oxinlösung wurden durch leichtes Schwenken des Scheidetrichters an der

Wandung und an der Oberfläche der wäßrigen Phase hängende Chloroformtröpfchen gesammelt und gleichzeitig Kükenöffnung und Ablaßrohr des Scheidetrichters gespült. Danach wurde nochmals zweimal je $^1/_2$ min mit je 10 ml der Oxinlösung geschüttelt. Wie besonders geprüft wurde, enthielt die wäßrige Phase dann in jedem Falle weniger als 10^{-6} m Ca. (Zu gleich guten Ergebnissen kommt man, wenn nur 2mal mit je 25 ml einer an Oxin und Butylamin je 2%igen Chloroformlösung extrahiert wird.) Die im Meßkolben gesammelten Chloroformextrakte wurden auf 50 ml aufgefüllt und durch 30 sec Schütteln mit einer Spatelspitze Na_2SO_4 getrocknet. Die überstehende klare Lösung wurde in einen 25 ml-Meßkolben zu 1 ml Methanol bis zur Marke gegeben.

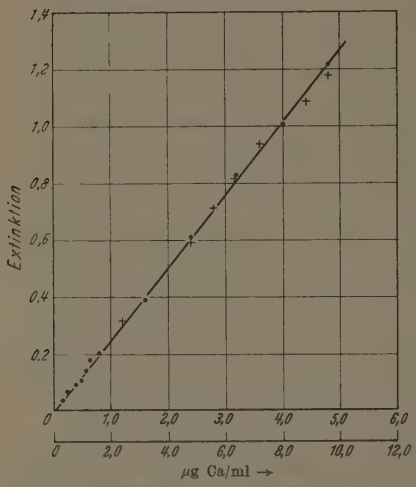

Abb. 5. Eichkurve für die Bestimmung des Calciums als 8-Hydroxychinolatokomplex. • Oberer Abszissenmaßstab: Ca-Konzentration 0—5 µg Ca/ml Chloroform; Extinktionsmessung mit 2 cm-Küvetten. + Unterer Abszissenmaßstab: Ca-Konzentration 0—10 µg Ca/ml Chloroform; Extinktionsmessung mit 1 cm-Küvetten

Die Extinktionsmessungen erfolgten 2—3 Std nach der Stabilisierung mit Methanol mit dem Gerät „Elko II", Filter S 38 E, in 1 oder 2 cm-Küvetten, je nach Ca-Gehalt, gegen eine Vergleichslösung, die unter genau gleichen Bedingungen, aber ohne Ca-Zusatz, hergestellt wurde.

Die Meßpunkte (Abb. 5) liegen auf einer durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehenden Geraden. Das Beersche Gesetz wird also erfüllt. Der unter den angegebenen Bedingungen gemessene „praktische" molare dek. Extinktionskoeffizient beträgt $\varkappa_{S\,38\,E} = 5070$ ($\pm$ 30). Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung (mittlerer Fehler des Einzelwertes, 14 Messungen) beträgt $\pm$ 2% im Bereich von 0,8—9,6 µg Ca/ml (0,2 bis $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ m), und $\pm$ 10% bei kleineren Gehalten von 0,16—0,64 µg Ca/ml ($0{,}4—1{,}6 \cdot 10^{-5}$ m). Infolge der relativ hohen Eigenextinktion der aminhaltigen Oxinchloroformlösungen können mit dem verwendeten Gerät keine größeren als 2 cm-Küvetten verwendet werden. Die Methode hat deshalb bei etwa 0,16 µg Ca/ml bzw. 4 µg Ca gesamt (25 ml Chloroformphase) mit einem Fehler von $\pm$ 10% ihre untere Grenze erreicht.

Der Einfluß anderer Elemente und Verbindungen auf die Extraktion des Calciumoxinates

Der Einfluß einiger Anionen und Komplexbildner

Im Hinblick auf eine mögliche Tarnung anderer Kationen bei der Extraktion des Calciumoxinates wurde der Einfluß einiger Anionen und Komplexbildner bei verschiedenen p_H-Werten geprüft. Dabei wurden die

gleichen Bedingungen wie bei Aufnahme der p_H-Verteilungskurve eingehalten, mit dem Unterschied, daß die wäßrige Phase die zu prüfenden Anionen in der Konzentration 0,1 n, ausnahmsweise 0,01 n, enthielt. Im folgenden sollen die Ergebnisse nur summarisch, soweit sie für eine analytische Auswertung von Interesse sind, wiedergegeben werden.

1. Vollständig verhindert wird die Extraktion des Calciums im gesamten p_H-Bereich durch *0,1* und *0,01 n Äthylendiamintetraessigsäure, 0,1* und *0,01 n Nitrilotriessigsäure* und *0,1 n Fluorid.*

2. Verschiebung des Extraktionsbereiches zu höheren p_H-Werten hin und damit Verlagerung der maximalen Extraktion an den abfallenden Ast der Verteilungskurve (Abb. 4) wurde beobachtet bei (in Klammern: p_H-Wert der maximalen Extraktion und extrahierte Prozente Ca): *0,1 n Tartrat* (p_H 11,7: 98,5%); *0,1 n Oxalat* (p_H 11,62: 94,8%); *0,1 n Phosphat* (p_H 11,5: 97,5%); *0,1 n Citrat* (p_H 11,85: 89,0%); *0,01 n Fluorid* (p_H 11,27: 98,5%). Der Extraktionsbeginn wird bei den angegebenen Konzentrationen etwa von p_H 9,9 auf 10,2 verschoben. Nur beim Citrat ist die Verschiebung stärker (bis p_H 10,6); außerdem wird beim Citrat auch der abfallende Ast der Verteilungskurve um rund 0,3 p_H-Einheiten zu kleineren p_H-Werten hin verschoben. Bei Gegenwart dieser Komplexbildner ist bis zu den angegebenen Konzentrationen noch eine quantitative Ca-Bestimmung möglich, wenn — wie unter den Bedingungen der Eichkurve — „erschöpfend" extrahiert wird.

3. Ohne Einfluß auf die Extraktion sind *Cyanid, Acetat, Sulfat, Chlorid, Nitrat, Perchlorat.*

Das Verhalten anderer Elemente unter den Bedingungen der Calciumoxinat-Extraktion

Um einen Überblick über die Störungen der Calcium-Extraktion durch andere Elemente und ihre Beseitigung zu bekommen, wurde das Verhalten aller wichtigen Elemente unter den Bedingungen der quantitativen Calciumoxinat-Extraktion überprüft.

Dabei wurde im allgemeinen folgendermaßen verfahren: Eine bestimmte Menge einer konzentrierten Lösung bekannten Gehalts des zu untersuchenden Elementes (wenn möglich Chloride, Nitrate oder Sulfate) wurde in einem Scheidetrichter mit je 5 ml 1 n Tartrat- und 1 n Ammoniaklösung versetzt und mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt. Dann wurden 1—3 ml 1 n NaOH-Lösung zugesetzt, so daß der bei Gegenwart von Tartrat für die maximale Extraktion des Ca-Oxinats günstigste p_H-Bereich $11{,}6 \pm 0{,}2$ (Prüfung mit Spezialindicatorpapier) erreicht wurde. Anschließend wurde mit 25 ml einer an Oxin und n-Butylamin je 2%igen Chloroformlösung eine Minute lang geschüttelt und nach Trennung der beiden Phasen die Färbung der organischen Schicht beobachtet.

Blieb die Chloroformphase farblos, so wurde nach Zusatz von 5 ml einer 10^{-3} m Ca-Lösung zweimal mit je 25 ml der je 2% Oxin und Butylamin enthaltenden Chloroformlösung extrahiert, um einen möglichen Einfluß auch quantitativ zu erfassen. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden wie unter „Eichkurve" beschrieben weiter behandelt.

War jedoch das zu untersuchende Element mehr oder weniger extrahiert worden, so wurde der Versuch unter Zusatz eines geeignet erscheinenden Tarnreagenses neben Tartrat wiederholt. Führte dieser Weg zu keinem Erfolg, so wurde versucht, das störende Element durch eine Vorextraktion ohne Aminzusatz abzutrennen. Hierbei wurde auch geprüft, ob ggf. ein anderer p_H-Wert als 11,6 die Vorextraktion begünstigt oder nicht.

Die Ergebnisse der erfolgreichen Versuche sind in Tab. 3 dargestellt. Die angeführten Werte sind die Mittelwerte aus mindestens zwei gleichartigen Versuchen.

Tabelle 3. *Bestimmung von 200 µg Calcium bei Gegenwart anderer Elemente*

Element	Menge mg	Tarnung oder Abtrennung	Ca gefunden µg	Fehler %
Li	100	—	205	+ 2,5
Na	200	—	200	± 0
K	200	—	200	± 0
Cu	100	1,5 g KCN	200	± 0
Ag	100	1,5 g KCN	202	+ 1,0
Au	40	0,5 g KCN	200	± 0
Mg	10	Vorextraktion	190	− 5,0
Sr	10	4mal Verteilung	207	+ 3,5
Ba	20	wiederholt	198	− 1,0
Zn	10	Vorextraktion	203	+ 1,5
Cd	10	Vorextraktion	198	− 1,0
Hg^{II}	100	1,5 g KCN	204	+ 2,0
B	100	—	200	± 0
Al	20	Vorextraktion	196	− 2,0
Seltene Erden(III)	10	Vorextraktion	196	− 2,0
Tl^{III}	10	Vorextraktion	203	+ 1,5
Ti^{III}	80	2 ml 30%ig. H_2O_2	196	− 2,0
Zr	5	Vorextraktion	206	+ 3,0
Ge^{IV}	6	—	200	± 0
Sn^{IV}	20	—	200	± 0
V^{V}	70	2 ml 30%ig. H_2O_2	197	− 1,5
As^{III}	130	—	204	+ 2,0
Sb^{III}	100	—	197	− 1,5
Bi^{III}	20	Vorextraktion	204	+ 2,0
Se^{IV}	100	—	200	± 0
Te^{IV}	100	—	200	± 0
Cr^{VI}	100	—	206	+ 3,0
Mo^{VI}	100	—	200	± 0
W^{VI}	100	—	202	+ 1,0
U^{VI}	130	2 ml 30%ig. H_2O_2	199	− 0,5
Re^{VII}	50	—	200	± 0
Fe^{III}	40	2 g KCN	204	+ 2,0
Ni^{II}	105	2 g KCN	198	− 1,0
Pd^{II}	50	1 g KCN	200	± 0
Pt^{IV}	100	—	198	− 1,0
			Standard-abweichung	± 1,7%

Aus den Versuchen und Ergebnissen in Tab. 3 läßt sich zusammenfassend folgendes sagen:

1. *Alkalimetallionen*, *B*, Ge^{IV}, Sn^{IV}, *As*, *Sb*, Cr^{III}, Cr^{VI}, *Mo*, *W*, *Se*, *Te*, *Re* und die *Platinmetalle*, außer *Palladium* in großen Mengen, stören die Calciumextraktion nicht. Im Gegensatz zur Mg-Extraktion[9] stört Sn^{IV} die Ca-Extraktion nicht.

2. *Ti*, *V* und *U* können, je nach vorliegender Menge, durch Zusatz von 1—3 ml Perhydrol getarnt werden.

3. Durch Zusatz von 0,5—2,0 g KCN lassen sich große Mengen *Cu*, *Ag*, *Au*, Hg^{II}, *Ni* und *Pd* tarnen. In Mengen bis zu 40 mg kann man ebenfalls Fe^{II} mit KCN tarnen. Fe^{III} läßt sich nach Reduktion mit SO_2, Hg^{I} nach Oxydation zu Hg^{II} mit KCN tarnen.

4. *Cd* und *Zn* können in Mengen bis zu 10 mg mit einer 0,1%igen Oxin-Chloroformlösung unter Zusatz von 2% n-Butylamin vorextrahiert werden. Dabei darf KCN nicht zugegen sein, weil bei Gegenwart von KCN die Verteilung von Cd und Zn stark zur wäßrigen Phase hin verschoben wird und die Vorextraktion sehr schleppend und unvollständig verläuft. Andererseits ist eine vollständige Tarnung von Cd und Zn, wie bei der analogen Mg-Bestimmung[9], hier nicht möglich, weil der große, für eine vollständige Ca-Extraktion erforderliche Oxinüberschuß auch bei hohen KCN-Konzentrationen immer eine geringe Mitextraktion von 0,5—1,0% des Cd und Zn bewirkt.

Bei größeren Mengen an Fe^{II} — Fe^{III} wird durch SO_2 vorher reduziert — Zn, Cd sowie der unter 6. angegebenen höchst zulässigen Mengen an Sr und Ba wird die Ca-Bestimmung zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man die wäßrige Lösung mit einem Überschuß an KCN (1—2 g) versetzt und dann das Calcium quantitativ extrahiert. Dabei gehen geringe Anteile der genannten Elemente mit. Die vereinigten Chloroform-Phasen werden mit 50 ml 0,2 n Salzsäure geschüttelt, wobei das gesamte Calcium und kleine Anteile der Störelemente wieder in die wäßrige Phase übergehen. In der wäßrigen Phase werden dann die letzten Anteile an Fe, Zn und Cd durch Vorextraktion, Sr und Ba durch wiederholte Verteilung (siehe unten) entfernt. (Siehe auch Analysenbeispiel b und c, S. 176).

5. *Bi* läßt sich in Mengen bis zu 50 mg vorteilhaft aus perchlorsaurer Lösung bei p_H 2,5 mit 1%iger Oxinlösung vorextrahieren. In diesem p_H-Bereich hydrolysiert das Bismutylperchlorat noch nicht.

6. Vom *Strontium* werden etwa 5—10%, vom *Barium* etwa 1—3% unter den Bedingungen der Ca-Extraktion mitextrahiert. Bei Gegenwart eines bis zu 50fachen Sr-Überschusses bzw. 200—300fachen Ba-Überschusses wird die Verteilung nach folgendem Schema durchgeführt: Calcium wird zusammen mit einem Teil des Strontiums und/oder Bariums quantitativ extrahiert. Dann wird mit 50 ml 0,2 n Salzsäure

reextrahiert, wobei sich auf Grund des Amingehaltes der Chloroformphase ein p_H-Wert von 7,5—8,5 einstellt. Unter diesen Bedingungen gehen das gesamte Calcium und die mitextrahierten Anteile Strontium und Barium wieder in die wäßrige Schicht. Nach Zugabe von 1 n Natronlauge bis auf $p_H \sim 11{,}3$ (Indicatorpapier) wird erneut mit einer an Oxin und n-Butylamin je 2%igen Chloroformlösung erschöpfend extrahiert. Diese Operationen werden wiederholt. Die vierte erschöpfende Extraktion enthält dann das gesamte Calcium ohne Strontium und Barium.

Eine vorhergehende Abtrennung von großen Mengen an Sr und Ba durch Fällung als Sulfate und anschließende Bestimmung des Calciums im Filtrat scheiterten, da bei dieser Arbeitsmethode bis zu 50% der eingesetzten Ca-Menge verloren gehen.

7. *Magnesium* läßt sich bis zu 10 mg mit 0,1%iger Oxin-Chloroformlösung unter Zusatz von 2% n-Butylamin durch 8—10malige Vorextraktion entfernen.

Da größere Mengen Mg nur schwierig auf diese Weise abzutrennen sind und Fehler bei der Ca-Bestimmung verursachen, ist versucht worden, das Mg auf anderem Wege abzutrennen. Fällungen, z. B. als $Mg(OH)_2$ oder $MgOx_2 \cdot 2\,H_2O$ aus stark ammoniumsalzhaltiger Lösung verliefen unbefriedigend, da ungefähr 50% der eingesetzten Ca-Menge verloren gingen. Möglich erscheint eine wirksamere Vorextraktion des Magnesiums mit höherem Oxingehalt (2% wie bei der Ca-Bestimmung) bei p_H 13,6 bis 13,7, da bei diesem p_H-Wert das Ca nicht mehr, das Mg aber noch gerade quantitativ extrahiert wird. Unter praktischen Analysenbedingungen macht es aber außerordentliche Schwierigkeiten, im stark alkalischen Bereich den p_H-Wert auf 0,1 genau einzustellen. Auf einfache Weise ist eine Ca-Bestimmung deshalb nur bis etwa zum 50fachen Mg-Überschuß fehlerfrei durchzuführen.

8. Von den nicht zu tarnenden Elementen können bzw. müssen durch Vorextraktion bei Abwesenheit von Amin entfernt werden: *Al*, *Sc*, *Y*, *Seltene Erden*, *In*, *Ga*, Tl^{III}, Sn^{II}, *Pb*, *Zr*, *Hf*, *Th*, *Nb*, Mn^{II}, Mn^{III} und *Co*.

Thallium läßt sich nur in der dreiwertigen Form quantitativ vorextrahieren. Tl^{I} muß zu Tl^{III} oxydiert werden. Bei größeren Mengen *Zr* (> 5 mg), *Th* und *Seltene Erden* (> 10 mg) führt die Vorextraktion zu keiner quantitativen Abtrennung.

Bei Gegenwart von *Bi* und *Al* wird die Vorextraktion bei p_H 2,5 begonnen. Ein großer Teil der restlichen Elemente läßt sich dann vorteilhaft bei p_H 9 entfernen, einige Elemente wie *Sc*, *Seltene Erden*, *Zr* und *Thorium* lassen sich schneller und vollständiger bei p_H 11 extrahieren.

Außer Tartrat und H_2O_2 dürfen keine weiteren Komplexbildner bei der Vorextraktion zugegen sein, weil diese sonst bei einigen Elementen (z. B. Zn, Cd) unvollständig ist.

9. Die Bestimmung des Calciums als Oxinat läßt sich nicht durchführen in Gegenwart von *Beryllium*, das unter diesen Bedingungen zu etwa 30% mitextrahiert wird. Auch eine Tarnung des Be durch Fluoridzusatz ist nicht durchführbar.

Be muß also auf andere Weise vorher abgetrennt werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Extraktion des Berylliums mit 8-Hydroxychinaldin in Chloroform bei p_H 7,5—8,5, die von MOTOJIMA[6] vorgeschlagen worden ist.

Insgesamt ergibt sich also aus den vorliegenden Untersuchungen, daß die Calciumbestimmung durch Einhalten bestimmter Bedingungen und durch relativ wenige Arbeitsgänge weitgehend spezifisch gestaltet werden kann. Auf Grund der quantitativen Ca-Bestimmungen in Gegenwart je eines anderen Elementes im Überschuß (vgl. Tab. 3) ergibt sich ein mittlerer Fehler des Einzelwertes von $\pm$ 1,7% (70 Messungen). Größere Fehler als $\pm$ 5% wurden nicht beobachtet.

Vorschrift zur Bestimmung des Calciums als Oxinatoverbindung in Chloroformlösung bei Gegenwart anderer Elemente

Reagentien: 0,1%ige Lösung von Oxin in Chloroform, 2%ig an n-Butylamin; 2,0%ige Lösung von Oxin in Chloroform; 2,0%ige Lösung von Oxin in Chloroform, 2%ig an n-Butylamin; n-Butylamin, reinst; Methanol, reinst; 1 n KNa-Tartratlösung; 1 n NaOH-Lösung; 1 n NH_3-Lösung; 0,2 n HCl-Lösung; Na_2SO_4, wasserfrei; KCN p.a.; Perhydrol (30%ige Lösung von H_2O_2); Spezialindicatorpapier, Merck, p_H-Bereich 8—13.

Eine Durchschnittsprobe von 0,5—1,0 g der Substanz wird gelöst oder in geeigneter Weise aufgeschlossen und je nach Ca-Gehalt auf 100 bzw. 250 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der im allgemeinen schwach sauren Lösung, der 50—200 μg Calcium enthalten soll, wird mit 5 ml 1 n Tartratlösung versetzt und, je nach Art der hauptsächlich anwesenden Störelemente, nach folgenden Versuchanordnungen behandelt:

Arbeitsmethode I: Anwesenheit großer Mengen Al, Bi und Co: Die perchlorsaure Lösung wird auf einen p_H-Wert von 2,0—3,0 eingestellt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von V, U und Ti mit 1—3 ml Perhydrol versetzt und in einem Scheidetrichter auf etwa 50 ml aufgefüllt. Dann wird mit je 20 ml der 2%igen Oxin-Chloroformlösung solange vorextrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Nach Zugabe von 1 n NH_3-Lösung zur wäßrigen Phase bis p_H 9—10 (Indicatorpapier) wird erneut mit 2%iger Oxin-Chloroformlösung vorextrahiert. Zur vollständigen Entfernung der Seltenen Erden, Sc, Zr, sowie des Magnesiums wird mit 1 n NH_3-Lösung auf p_H 11,0 ($\pm$ 0,5) (Indicatorpapier) eingestellt und mit der 0,1%igen Oxinlösung, die 2% n-Butylamin enthält, nochmals extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Dann gibt man zur wäßrigen Lösung 1 n Natronlauge bis p_H 11,6 ($\pm$ 0,2) und extrahiert zweimal mit je 25 ml der an n-Butylamin und Oxin je 2%igen Chloroformlösung das Calcium. Die vereinigten Chloroformextrakte werden im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt, mit einer Spatelspitze Na_2SO_4 getrocknet und ein Teil der Lösung wird zu 1 ml (4%) Methanol in einen 25 ml-Meßkolben bis zur Marke gegeben. Man mißt die Extinktion mit Hilfe eines Filterphotometers (Filter S 38 E) gegen eine in gleicher Weise behandelte Reagentienblindlösung und ermittelt den Calciumgehalt an Hand einer Eichkurve.

Arbeitsmethode II: Anwesenheit großer Mengen Fe, Zn, Cd, sowie Sr und Ba: Die schwach saure, tartrathaltige Lösung wird zur Reduktion von Fe^{III} mit 1—2 g $NaHSO_3$ versetzt, eine kurze Zeit erhitzt, mit wenig Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von 1—2 g KCN etwa 5 min auf 80—100° C gehalten. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie vollständig in einen 140 ml-Scheidetrichter gespült, auf ungefähr 50 ml aufgefüllt und im Bedarfsfall mit einigen Tropfen 1 n NaOH- bzw. 1 n HCl-Lösung auf einen p_H-Wert von 11,6 ($\pm$ 0,2) gebracht. Dann schüttelt

man zweimal mit je 25 ml der an Oxin und n-Butylamin je 2%igen Chloroformlösung, wobei das gesamte Calcium, geringe Anteile Fe, Zn, Cd sowie Sr, Ba u. a. Elemente extrahiert werden. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit 50 ml einer 0,2 n HCl-Lösung reextrahiert (der p_H-Wert der wäßrigen Lösung soll sich dabei durch den Amingehalt der Chloroformphase auf $p_H \sim 8$ einstellen). Dann befinden sich in der wäßrigen Phase das gesamte Calcium, Spuren von Fe, Zn, Cd sowie geringe Anteile an Sr, Ba u. a. Elementen (z. B. Mg, Co). Nach Zugabe einiger Milliliter 1 n Natronlauge werden die Reste dieser Elemente (außer Sr und Ba) bei p_H 11,0 ($\pm$ 0,5) mit der 0,1%igen Oxin-Chloroformlösung, die 2% n-Butylamin enthält, extrahiert. Dann wird bei p_H 11,3 ($\pm$ 0,1) (ohne Tartrat) in bekannter Weise das Calcium quantitativ extrahiert. Reste Sr und Ba werden durch zweimalige Wiederholung der Reextraktion bei $p_H \sim 8$ und Extraktion bei $p_H \sim 11{,}3$ beseitigt Die Bestimmung des Calciums erfolgt wie unter „Arbeitsmethode I".

Bei gleichzeitiger Anwesenheit großer Mengen Fe und Al (Bi, Co) wird zweckmäßigerweise die Hauptmenge an Fe durch Ätherextraktion aus 6 n Salzsäure entfernt und dann wie unter I weiterverfahren.

Anwendungsbeispiele

Im folgenden sind für beide Arbeitsverfahren einige Analysenbeispiele angeführt.

Die in Tab. 4 angegebenen Analysenwerte sind Mittelwerte aus 2 bis 10 Messungen und mindestens 2 unabhängigen Einwaagen. Angegebene Vergleichsanalysen wurden nach unabhängigen Methoden und von unabhängigen Bearbeitern durchgeführt.

a) Ca-Bestimmung in einigen p. a.-Alkali- und -Ammoniumsalzen der Firma Merck, Darmstadt. 5—10 g des Salzes wurden in 30—40 ml Wasser gelöst, gegebenenfalls (Carbonate) mit Salzsäure oder (Ammoniumsalze) mit Natronlauge zersetzt, mit 5 ml 1 n Tartratlösung versetzt und mit 1 n Ammoniak auf $\sim p_H$ 11 eingestellt. Dann wurde 2—3 mal mit je 20 ml der 0,1% Oxin und 2% Amin enthaltenden Chloroformlösung vorextrahiert und anschließend bei p_H 11,6 ($\pm$ 0,2) in der angegebenen Weise das Ca extrahiert. (Methode I, Tab. 4a).

b) Ca-Bestimmung in technischem Kupfersulfat. 0,5 g des Salzes wurden in wenig Wasser gelöst, mit 5 ml 1 n Tartratlösung und 2 g KCN versetzt und bei p_H 11,6 mit der 2% Oxin und 2% Amin enthaltenden Lösung extrahiert. Dann wurde mit 50 ml 0,2 n Salzsäure reextrahiert, bei p_H 11,3 zweimal mit der 0,1% Oxin und 2% Amin enthaltenden Chloroformlösung vorextrahiert und anschließend bei gleichem p_H-Wert das Ca extrahiert (Methode II, Ergebnis Tab. 4b).

c) Ca-Bestimmung in einem Erdalkalisalzgemisch. 1 g des Salzes wurde in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt. Je 10 ml wurden mit 5 ml 1 n Tartratlösung gemischt, zu etwa 50 ml mit Wasser ergänzt und mit 1 n Ammoniak auf $\sim p_H$ 5 eingestellt. Dann wurde zweimal mit je 20 ml 2%iger Oxinlösung vorextrahiert, auf $\sim p_H$ 11,0 eingestellt und noch zweimal mit je 20 ml der 0,1% Oxin, 2% Amin enthaltenden Lösung geschüttelt. Dann wurde nach Methode II das Ca von Sr und Ba getrennt und bestimmt (Tab. 4c).

d) Ca-Bestimmung in einem technischen Lithiumcarbonat. 2 g der Probe wurden in 10 ml verd. Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft und auf 100 ml aufgefüllt. Je 20 ml wurden zur Analyse verwandt. Im übrigen wurde wie unter a) verfahren (Tab. 4d).

e) Ca-Bestimmung in einem Eisenkies (Rio Tinto Kies): 1 g der feinzerriebenen Probe wurde durch mehrmaliges Erhitzen in Königswasser gelöst und zur Trockne

eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit je 5 ml konz. Salzsäure abgeraucht, mit wenig verd. Salzsäure aufgenommen und, ohne vom Ungelösten zu filtrieren, mit doppelt destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Je 10 ml der überstehenden klaren, schwach sauren Lösung wurden mit 1 g $NaHSO_3$ und 5 ml 1 n Tartratlösung

Tabelle 4. *Anwendungsbeispiele für Calciumbestimmungen nach der Oxinmethode*

a) p.a.-Chemikalien der Firma *Merck*, Darmstadt

Salz	Maximal zulässiger Ca-Gehalt in %*	gefunden % Ca
NaCl	$4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}10\ (\pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$
$KClO_3$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}9\ (\pm 0{,}1\ ) \cdot 10^{-3}$
K_2SO_4	$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5\ (\pm 0{,}2\ ) \cdot 10^{-3}$
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}1\ (\pm 0{,}4\ ) \cdot 10^{-3}$
$(NH_4)_2CO_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7\ (\pm 0{,}1\ ) \cdot 10^{-3}$
NH_4Cl	$1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}50\ (\pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$
NH_4NO_3	$3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5\ (\pm 0{,}1\ ) \cdot 10^{-3}$

Probe und Zusammensetzung	Ca-Gehalt %	gefunden % Ca
b) Technisches Kupfersulfat 36,0% Cu; 21,8% SO_4; 0,3% Fe_2O_3/Al_2O_3	0,03**	0,023 (± 0,001)
c) Erdalkalisalzgemisch 44,0% Ba; 37,4% Cl; 3,56% Sr; 5,17% K; 5,96% Na; 0,30% Mg; 0,17% Fe/Al; 2,1% CO_2; 0,33% $BaSO_4$	0,15***	0,14 (± 0,02)

	% CaO**	gefunden % CaO
d) Lithiumcarbonat 0,019% Fe_2O_3/Al_2O_3; 0,17% SO_4; 0,037% H_2O; Rest Li_2CO_3	0,037*	0,044 (± 0,001)
e) Rio Tinto-Kies 41,8% Fe; 47,9% S; 1,8% Zn; 1,25% Pb; 1,95% SiO_2; 0,76% Cu; 0,38% As; 0,43% Al_2O_3; 0,012% Co; 0,03% Mg; 3,1% säureunlösl.	0,10	0,060 (± 0,005)
f) Silicat 75,0% SiO_2; 14,9% Al_2O_3; 0,73% Fe_2O_3; 0,50% TiO_2; 0,35% MgO	0,45	0,36 (± 0,01)
g) Silicat 65,2% SiO_2; 18,55% Al_2O_3; 15,7% K_2O; 0,79% Na_2O; 0,15% MgO	0,60	0,67 (± 0,01)
h) Kalikalkglas 70,8% SiO_2; 19,0% K_2O; 0,6% Na_2O; 0,4% As_2O_3	9,20	8,8 (± 0,1)

* Nach Angaben der Lieferfirma.

** gravimetrisch oder durch komplexometrische Titration.

*** flammenphotometrisch.

versetzt und erhitzt. Nach Reduktion des Eisens wurde 1 g KCN hinzugegeben und in der unter b) beschriebenen Weise fortgefahren (Tab. 4e).

f + g) Ca-Bestimmung in zwei Silicaten. Jeweils 500 mg der feinzerriebenen Proben wurden in einem Platintiegel zweimal mit Flußsäure/konz. Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand in 100 ml doppelt destilliertem Wasser gelöst. Je 10 ml der schwach sauren Lösung wurden mit 5 ml 1 n Tartratlösung (die titanhaltige Probe außerdem mit 1 ml Perhydrol) versetzt und bei p_H 5 das Aluminium und Eisen durch sechsmaliges Schütteln mit je 20 ml 2%iger Oxinlösung entfernt. Die Vorextraktion wurde nach Zugabe von einigen Millilitern Ammoniak bei p_H 11,0 zur Beseitigung von Mg u. a. mit der 0,1% Oxin und 2% Butylamin enthaltenden Chloroformlösung wiederholt. Dann erfolgte die Calciumbestimmung in der üblichen Weise (Tab. 4 f + g).

h) Ca-Bestimmung in einem Kalikalkglas. 100 mg der feinzerriebenen Probe wurden in einem Platintiegel zweimal mit Flußsäure/Perchlorsäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. Je 10 ml dieser Lösung wurden mit 5 ml 1 n Tartratlösung und 5 ml 1 n Ammoniak versetzt und zweimal bei $p_H \sim 11{,}0$ mit je 20 ml der 0,1%igen Oxin-Chloroformlösung, die 2% n Butylamin enthielt, vorextrahiert. Im Anschluß daran wurde bei $p_H \sim 11{,}6$ das Calcium extrahiert (Tab. 4h).

Zusammenfassung

Calcium vermag mit 8-Hydroxychinolin mehrere Komplexe zu bilden, die in Chloroform löslich sind und unter geeigneten Bedingungen im alkalischen Bereich extrahiert werden können. Mit reinen Oxin-Chloroformlösungen bis zu 7% Oxin wird bei p_H 11,3 das normale Calciumdioxinat $CaOx_2$ extrahiert. Bei höheren Oxingehalten der Chloroformphase bildet sich daneben ein weiterer Komplex mit niedrigerem mol. Extinktionskoeffizienten und wahrscheinlich mehr als 2 Oxinresten im Molekül. Diese (oder eine ähnliche) Verbindung entsteht überwiegend durch Umsetzung von Ca-Salzen mit geschmolzenem Oxin und ist unzersetzt in Chloroform löslich. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von n-Butylamin wird das Ca als Butylammonium-tris-(8-hydroxychinolato)-calciat $C_4H_9NH_3[CaOx_3]$ extrahiert. Diese Reaktion kann bei p_H 11—12 quantitativ gestaltet und der Ca-Gehalt der Chloroformphase photometrisch bei 370—380 mμ ermittelt werden. Daraus wird eine Analysenmethode zur Bestimmung kleiner Ca-Gehalte (0,8—9,6 μg Ca/ml, Fehler $\pm$ 2% und 0,16—0,64 μg Ca/ml, Fehler: $\pm$ 10%) bei Gegenwart aller wichtigen anderen Elemente entwickelt und an einer Reihe von praktischen Beispielen (p.a.-Salzen, technischen Produkten und Erzen) erprobt.

Literatur

[1] BENT, A. E., u. C. L. FRENCH: J. Amer. chem. Soc. **63**, 568 (1941). — [2] DYRSSEN, D.: Särtryck ur Svensk Kem. Tidskr. **67**, 311 (1955). — [3] EDMONDS, S. M., u. N. BIRNBAUM: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1471 (1941). — [4] FLASCHKA, H.: Mikrochim. Acta **1956**, 784; vgl. diese Z. **153**, 123 (1956). — [5] HOFFMANN, W.: Dissertation. Hannover 1957. — [6] MOTOJIMA, K.: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 71 (1956); vgl.

diese Z. **156**, 134 (1957). — [7] Thilo, E., u. B. Demant: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1048 (1939). — [8] Umland, F., u. W. Hoffmann: Angew. Chem. **69**, 396 (1957). — [9] Umland, F., u. W. Hoffmann: Anal. chim. Acta **17**, 234 (1957); vgl. diese Z. **162**, 118 (1958). — [10] Umland, F., u. D. Schünemann: Angew. Chem. **70**, 403 (1958).

Priv.-Doz. Dr. F. Umland, Inst. f. anorg. Chemie d. Technischen Hochschule, Hannover, Callinstraße 46

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Chromatographic Study of Anionic Complexes*

Part III

Metal Citrate Complexes

By

Eric John Singh and Arun K. Dey

(Eingegangen am 9. Juni 1958)

In recent communications Singh and Dey[2,3] studied the movement of metal oxalate and tartrate complexes through filter paper strips using solutions containing a constant quantity of the metal with varying proportions of tartrate.

In this paper we have studied the variation of R_f values of certain metal ions during the formation of complex anions with citrate.

Experimental

Solutions of 0.1 M $CuSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ and $Fe_2(SO_4)_3$ were prepared using reagent grade chemicals and standardised as usual. Other reagents used were also chemically pure. Series of mixtures containing a constant volume of the metal with varying proportions of sodium citrate were prepared. Whatman filter paper no. 1 was used for preparing strips. The mixtures were spotted on these strips. Ascending filter paper strip method was adopted as described by Gage, Douglass and Wender[1]. The strips were suspended in a big enclosed glass bottle with the lower end dipping into the solvent, the solvent was 50%, 55% and 60% ethanol. The time allowed was 90 min and the experiments were conducted at room temperature of 22° C.

Copper Citrate Complex

Several sets of experiments were conducted using varying proportions of $CuSO_4$ and sodium citrate and potassium ferrocyanide was used as indicator. The experimental results are presented in Table 1 (p. 180).

In these cases no citrate is precipitated. No tailing is observed when the citrate concentration is higher than nearly 1.33 equivalents. Several sets of experiments were conducted using 50%, 55% and 60% ethanol. The R_f values are found to be lower with increasing concentrations of alcohol employed. In 50% ethanol, it may be noted from the observations recorded in Table 1 that the R_f value increases by the addition of citrate and

* Part II see Z. analyt. Chem. **165**, 81 (1959).

finally it becomes constant with excess of citrate. The R_f value attains constancy with one equivalent of citrate. In 55% ethanol the R_f value becomes constant with 1.3 equivalents of citrate. In the case of 60%

Table 1. *Final Concentration of $CuSO_4 = 0.05$ M*

No.	Ratio Cu^{2+} : cit^{3-}	R_f Values		
		60% ethanol	55% ethanol	50% ethanol
1	1 : 0	0.40	0.59	0.63
2	1 : 0.13	0.40	0.59	0.64
3	1 : 0.26	0.40	0.60	0.65
4	1 : 0.4	0.40	0.61	0.68
5	1 : 0.53	0.40	0.63	0.70
6	1 : 0.66	0.40	0.70	0.74
7	1 : 0.8	0.40	0.88	0.79
8	1 : 0.93	0.40	0.88	0.81
9	1 : 1.06	0.40	0.89	0.84
10	1 : 1.2	0.40	0.82	0.84
11	1 : 1.33	0.40	0.77	0.84
12	1 : 1.8	0.38	0.77	0.84
13	1 : 2.4	0.29	0.77	0.84
14	1 : 3.4	0.27	0.77	0.84
15	1 : 4.0	0.23	0.77	0.84
16	1 : 5.3	0.21	0.77	0.84
17	1 : 6.6	0.17	0.77	0.84
18	1 : 8.0	0.17	0.77	0.84
19	1 : 10.0	0.16	0.77	0.84

ethanol the R_f values do not change by small additions of citrate. The R_f values do not change up to 1.33 equivalents of citrate and then by further increasing its concentration the R_f value tends to decrease and constantly decreases until it becomes 0.16 with 10.0 equivalents of citrate. After 6.6 equivalents of citrate it was difficult to note the tailing in chromatograms, because the R_f value is very small.

Nickel Citrate Complex

In case of nickel citrate complexes there is no precipitation. Tailing is observed in chromatograms with solutions containing up to 1.6 equivalents of the citrate. The chromatograms were developed by using dimethylglyoxime as indicator. Several sets of experiments were performed with different concentrations of ethanol as solvents using 50%, 55% and 60%. From Table 2 (p. 181) it may be seen that the results are similar as in the case of copper citrate complexes.

Cobalt Citrate Complex

No precipitate is obtained in cobalt citrate complexes. No tailing is observed when the citrate concentration is higher than nearly 2.4 equivalents. The chromatograms were developed by H_2S water. From Table 3

it may be noted from the observations in 50% ethanol, that the addition of citrate to the cobalt ions increases the R_f value and finally it becomes constant. When R_f values attain constancy, no tailing occurs in the

Table 2. *Final Concentration of $NiSO_4 = 0.05$ M*

No.	Ratio Ni^{2+} : cit^{3-}	R_f Values		
		60% ethanol	55% ethanol	50% ethanol
1	1 : 0	0.44	0.57	0.63
2	1 : 0.13	0.44	0.57	0.64
3	1 : 0.26	0.44	0.57	0.69
4	1 : 0.4	0.44	0.58	0.70
5	1 : 0.53	0.44	0.59	0.71
6	1 : 0.66	0.43	0.62	0.72
7	1 : 0.8	0.43	0.63	0.74
8	1 : 0.93	0.42	0.65	0.76
9	1 : 1.06	0.42	0.68	0.78
10	1 : 1.2	0.42	0.68	0.78
11	1 : 1.6	0.42	0.67	0.78
12	1 : 1.8	0.41	0.67	0.78
13	1 : 2.1	0.41	0.67	0.78
14	1 : 2.4	0.41	0.67	0.78
15	1 : 3.4	0.40	0.67	0.78
16	1 : 4.0	0.40	0.67	0.78
17	1 : 5.3	0.39	0.67	0.78
18	1 : 8.0	0.39	0.67	0.78
19	1 : 10.0	0.37	0.67	0.78

Table 3. *Final Concentration of $CoSO_4 = 0.025$ M*

No.	Ratio Co^{2+} : cit^{3-}	R_f Values		
		50% ethanol	55% ethanol	60% ethanol
1	1 : 0	0.77	0.69	0.67
2	1 : 0.26	0.79	0.69	0.67
3	1 : 0.52	0.82	0.69	0.67
4	1 : 0.8	0.82	0.70	0.67
5	1 : 1.06	0.82	0.72	0.67
6	1 : 1.32	0.83	0.74	0.67
7	1 : 1.6	0.83	0.75	0.67
8	1 : 1.8	0.84	0.77	0.67
9	1 : 2.1	0.85	0.78	0.67
10	1 : 2.4	0.85	0.76	0.65
11	1 : 2.6	0.85	0.76	0.63
12	1 : 3.4	0.85	0.76	0.62
13	1 : 4	0.85	0.76	0.57
14	1 : 5	0.85	0.76	0.57
15	1 : 6	0.85	0.76	0.56
16	1 : 8	0.85	0.76	0.55
17	1 : 10	0.85	0.76	0.54
18	1 : 12	0.85	0.76	0.54
19	1 : 14	0.85	0.76	0.54

chromatograms. The R_f value becomes constant with 2.1 equivalents of citrate. In the case of 55% ethanol the R_f value becomes constant with 2.4 equivalents of citrate. In case of 60% ethanol the R_f value tends to become constant at a later stage.

Ferric Citrate Complex

Table 4. *Final Concentration of Ferric Sulphate = 0.05 M*

No.	Ratio Fe^{3+}: cit^{3-}	R_f Values		
		50% ethanol	55% ethanol	60% ethanol
1	1 : 0	0.86	0.79	0.76
2	1 : 0.13	0.86	0.79	0.77
3	1 : 0.26	0.87	0.79	0.77
4	1 : 0.4	0.87	0.80	0.77
5	1 : 0.53	0.87	0.80	0.77
6	1 : 0.66	0.87	0.81	0.77
7	1 : 0.8	0.87	0.81	0.77
8	1 : 0.93	0.87	0.81	0.77
9	1 : 1.06	0.87	0.83	0.77
10	1 : 1.2	0.87	0.83	0.77
11	1 : 1.33	0.88	0.83	0.77
12	1 : 1.8	0.88	0.83	0.77
13	1 : 2.6	0.89	0.83	0.77
14	1 : 3	0.89	0.82	0.77
15	1 : 4	0.88	0.82	0.77
16	1 : 5	0.88	0.82	0.77
17	1 : 6	0.87	0.81	0.76
18	1 : 8	0.85	0.81	0.76
19	1 : 10	0.85	0.81	0.75

No precipitate is obtained in ferric citrate komplexes. The chromatograms were developed with freshly prepared potassium ferrocyanide solution containing nearly 2% H_2SO_4. The sulphuric acid was added to potassium ferrocyanide solution just before spraying the indicator on the chromatograms. No tailing was observed in the chromatograms when the citrate concentration was higher than 2.6 equivalents.

From Table 4 it is seen that with 50% ethanol the R_f value very slightly increases by the addition of citrate. By the addition of a very large amount of citrate the R_f values very slightly decrease. In 60% ethanol the results are generally similar as with 50% ethanol. With 60% ethanol the R_f value very slightly increases by the addition of citrate to ferric ions and dropped with very high concentrations of citrate ions.

Summary

In this paper the variation of diffusion, through filter paper strips by the ascending method, of citrate complexes of Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} and Fe^{3+} has been studied using 50%, 55% and 60% ethanol as solvents. The R_f

value is found to be less with higher concentrations of ethanol used. It has been noted that with 50% ethanol the R_f value increases with the addition of citrate and finally tends to become constant with high concentrations of citrate ions. In 55% ethanol the R_f value becomes constant at a later stage. In 60% ethanol it is noted that the R_f value does not change with small additions of citrate, but on increasing its concentration the R_f value begins to diminish.

References

[1] GAGE, TH. B., C. D. DOUGLASS and S. H. WENDER: J. chem. Educat. **27**, 159 (1950). — [2] SINGH, E. J., and A. K. DEY: J. Chromatography (1958). In press. — SINGH, E. J., and A. K. DEY: Z. analyt. Chem. **165**, 81 (1959).

Dr. A. K. DEY, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, Univ. „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien)

Eine gewichtsanalytische Bestimmungsmethode für Beryllium in Gegenwart von anderen Elementen in Legierungen und Mineralien

Von

TH. I. PIRTEA und V. CONSTANTINESCU

(Eingegangen am 12. Juni 1958)

In früheren Arbeiten ist ein gewichtsanalytisches Verfahren der Berylliumbestimmung beschrieben worden, das auf der Fällung und Wägung der komplexen Verbindung $[Co(NH_3)_6]\,[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3\,H_2O$ beruht. Die Bestimmung kann makro-[4] oder mikroanalytisch[5] durchgeführt werden. Anwesendes Eisen kann mit Seignettesalz oder mit dem Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) maskiert werden. Bei ÄDTA-Zusatz ist die Be-Bestimmung auch neben Aluminium und Magnesium möglich.

In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß bei Zugabe von ÄDTA auch viele andere Elemente (Ionen), nämlich Cu, Cd, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K, NH_4^+ nicht stören. Da sich auch sehr große Überschüsse von Cu, Fe usw. mit ÄDTA maskieren lassen, eignet sich die neue Methode zur direkten Bestimmung kleiner Berylliumgehalte in Legierungen oder Mineralien. Das Verfahren ist leicht, genau und viel schneller durchführbar als z. B. die Abtrennung des Berylliums von anderen Elementen in Form von $Be(OH)_2$ in Anwesenheit von ÄDTA[6] oder die Abtrennung der Begleitmetalle als Oxinate[1].

Versuchsteil

Reagens. Zur Herstellung von *Hexamminkobalt(III)-chlorid*, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, kann außer dem Verfahren von W. Biltz[2,3] die folgende neue Methode[7,8] empfohlen werden: Man löst 11 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit 23 ml 25%iger Ammoniaklösung, 7,4 g NH_4Cl und 1 g fein gepulverter Aktivkohle. Hierauf wird mit Eis gekühlt und mit 4 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd in kleinen Anteilen (oder mit 1 g Natriumchlorit, $NaClO_2$) versetzt. Man läßt die Lösung stehen, bis Zimmertemperatur erreicht ist, oder erhitzt sie 5 min im warmen Wasserbad, um den Wasserstoffperoxydüberschuß zu zersetzen. Darauf wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, abgekühlt und filtriert. Um das Hexammin auf dem Filter von der Kohle zu trennen, wäscht man mit warmem Wasser, das einige Tropfen Salzsäure enthält, bis zur vollständigen Lösung des Salzes. Die Lösung wird auf 80° C erwärmt und mit konz. Salzsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert $[CO(NH_3)_6]Cl_3$, das filtriert und mit Alkohol ausgewaschen wird.

Arbeitsverfahren. Man bringt die zu untersuchende schwach saure Lösung, die neben Beryllium auch Cu, Cd, Zn, Co, Ni, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca enthalten kann, auf ein Volumen von 5—25 ml und versetzt bei Zimmertemperatur mit 0,5—1 g NH_4Cl und 0,5—2 g ÄDTA. (Sollte Eisen in größerer Menge anwesend sein, ist es nötig, eine etwas größere Menge ÄDTA zuzufügen.)

Da die Lösung sauer ist, fällt manchmal Äthylendiamintetraessigsäure aus, die aber bei Zugabe einiger Tropfen 10%iger Ammoniaklösung leicht gelöst wird. Man versetzt nun die ganz klar gewordene Lösung mit 2—3 g festem, pulverförmigem Ammoniumcarbonat, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und fällt das Beryllium in einem Überschuß von konzentrierter Hexamminkobalt(III)-chloridlösung. Um den Niederschlag grobkristallin zu erhalten, verfährt man bei der Fällung folgendermaßen: Man gibt zu der zu untersuchenden Lösung tropfenweise ohne zu schütteln 0,5—2 ml $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung, so daß die Reagenslösung eine dünne Schicht auf der Oberfläche der zu untersuchenden Lösung bildet. Nach 2—3 min, gegebenenfalls unter leichtem Schütteln, ohne zu mischen, entsteht gewöhnlich ein reichlicher Niederschlag auf der Kontaktoberfläche der beiden Lösungen. Sollte das nicht der Fall sein, wird der Vorgang wiederholt, wonach die Fällung augenblicklich stattfindet. Man fügt nun weiteres Reagens zu, bis die Gelbfärbung der Lösung das Vorhandensein eines Überschusses anzeigt.

Die Lösung wird anschließend so weit verdünnt, daß die gesamte Salzkonzentration der Lösung ungefähr 2—3% beträgt. Man läßt den Niederschlag sich $1^1/_2$ bis 2 Std absetzen, filtriert ihn dann in einen Porzellantiegel A 3 oder 10 JG 3, wäscht zunächst mit 0,2%iger Hexamminkobalt(III)-chloridlösung, dann 3 bis 4mal mit je 2—3 ml einer Mischung von 60 ml Alkohol, 40 ml Wasser und 10 Tropfen 0,2%iger Reagenslösung, schließlich 2 bis 3 mal mit je 2—3 ml absolutem Alkohol und 2 bis 3 mal mit je 2—3 ml absolutem Äther. Nach 10 min langem Trocknen im Vakuumexsiccator wird sofort gewogen.

In Tab. 1 sind einige der erzielten Ergebnisse zur Bestimmung von Beryllium in Gegenwart von je 0,01—0,1 g an verschiedenen Fremdmetallen zusammengefaßt.

Wie ersichtlich, stimmen die Ergebnisse (unabhängig von den vorhandenen Fremdmetallen) sehr gut mit den Sollwerten überein.

Die Bestimmung von Beryllium in Legierungen. Da uns keine Berylliumlegierungen zur Verfügung standen, prüften wir die Anwendbarkeit des Bestimmungsverfahrens an Lösungen, die in ihrer Zusammensetzung

Tabelle 1. *Die verwendete $Be(NO_3)_2$-Lösung enthielt 0,00144 g Be/ml*
Die Metalle (Spalte 2) wurden als lösliche Salze zugefügt

Nr.	Angewandt g Be	Zugefügt je 0,01—0,1 g der Metalle	Auswaage an Be-Niederschlag g	entsprechend g Be	Differenz mg
1	0,0072		0,1744	$0,0071_5$	— 0,05
2	0,0072		0,1763	0,0072	—
3	0,0072	Fe, Al	0,1749	$0,0071_7$	— 0,03
4	0,0108		0,2623	0,0108	—
5	0,0144		0,3520	0,0144	—
6	0,0125		0,3046	0,0125	—
7	0,0150	Fe, Al, Mn,	0,3658	0,0150	—
8	0,0500	Ca, Mg	1,2204	0,0500	—
9	0,0750		1.8310	0,0751	+ 0,1
10	0,0125	Cu, Cd, Fe, Al,	0,3046	0,0125	—
11	0,0125	Mn, Co, Ni, Zn,	0,3075	0,0126	+ 0,1
12	0,0500	Ca, Mg	1,2184	0,0500	—

den meist benutzten Legierungen entsprachen. Diese Legierungen enthalten ungefähr 97—98% Cu, Ni oder Fe, 0,25—2% Be und etwa 1% verschiedener anderer Elemente. Bei Durchführung der Analysen sind folgende Einzelheiten zu berücksichtigen:

1. Es ist nötig, ÄDTA in größeren Mengen als gewöhnlich zuzufügen. Im allgemeinen wenden wir soviel Gramme ÄDTA an, als Kupfer-, Nickel- oder Eisennitrat sich in der Lösung befinden.

2. Es ist darauf zu achten, daß die Lösung soweit verdünnt wird, daß die Konzentration der Salze in der Lösung 2—3% nicht überschreitet. Eine größere Salzkonzentration hat eine auflösende Wirkung auf den Berylliumniederschlag.

3. Um eine zu große Konzentration der Salze zu vermeiden und um das Volumen der Lösung durch Verdünnung nicht zu stark zu vergrößern, bringt man die Lösung in einen Meßkolben und verwendet zur weiteren Untersuchung nur einen Teil dieser Lösung.

Tab. 2 (S. 186) zeigt die erzielten Ergebnisse bei der Berylliumbestimmung aus Lösungsgemischen, die 1—3 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 4,5—5 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ oder 0,5—3 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 1—2 ml $Be(NO_3)_2$ (0,0025 g Be/ml) und kleine Mengen anderer Elemente enthielten. Man erkennt, daß die gefundenen Berylliumwerte in allen Fällen mit den gegebenen Mengen sehr gut übereinstimmen.

Vorliegende Berylliumlegierungen wird man in Salpetersäure (oder Salzsäure) lösen und die Lösung dann zur Trockne eindampfen. Der Rückstand wird mit Wasser, das ein wenig HNO_3 oder HCl enthält, ausgewaschen. Nach dem Filtrieren wird die Arbeit, wie oben angegeben, fortgesetzt.

Bestimmung von Beryllium in Mineralien. Man verwendete ein Mineral, das 3,78% Be, 65,52% SiO_2, 18,20% Al_2O_3, 1,13% Fe_2O_3, 12,00% MgO, 0,98% CaO, 0,92% $Na_2O + K_2O$ enthielt.

Tabelle 2

Nr.	Die Lösung enthielt	Auswaage = Beryllium-niederschlag g	Be gegeben g	Be gefunden g	Be gefunden %	Differenz %
1	Cu 97,44% Be 0,93% Andere Elemente 1,63%	0,0610	0,0025	0,0025	0,93	—
2	Cu 96,98% Be 1,40% Andere Elemente 1,62%	0,3040	0,0125	0,0125	1,40	—
3	Cu 96,55% Be 1,83% Andere Elemente 1,62%	0,1220	0,0050	0,0050	1,83	—
4	Cu 95,34% Be 2,44% Andere Elemente 2,22%	0,3074	0,0125	0,0126	2,46	+ 0,02
5	Fe 98,58% Be 0,35% Andere Elemente 1,07%	0,0609	0,0025	0,0025	0,35	—
6	Fe 97,96% Be 0,78% Andere Elemente 1,26%	0,1200	0,0050	0,0049	0,76	— 0,02
7	Ni 98,66% Be 0,33% Andere Elemente 1,00%	0,0610	0,0025	0,0025	0,33	—
8	Ni 98,30% Be 0,50% Andere Elemente 1,20%	0,0601	0,0025	0,0025	0,50	—
9	Ni 98,21% Be 0,99% Andere Elemente 0,80%	0,0610	0,0025	0,0025	0,99	—
10	Ni 96,89% Be 1,96% Andere Elemente 1,15%	0,0608	0,0025	0,0025	1,96	—
11	Ni 95,00% Be 3,84% Andere Elemente 1,15%	0,1208	0,0050	$0,0049_5$	3,81	— 0,03

Arbeitsverfahren. Man schließt das Mineral mit einer Natrium- und Kaliumcarbonatmischung auf. Die Schmelze wird in Wasser mit Salzsäure aufgelöst, die Kieselsäure wird wie üblich unlöslich gemacht, indem man zur Trockne verdampft und 2 Std auf 110° C erhitzt. Die nach der Abtrennung der Kieselsäure durch Filtrieren

erhaltene Lösung wird ganz weiterverarbeitet oder in einem Meßkolben auf 100 oder 200 ml aufgefüllt. 25 oder 50 ml Abnahme engt man in einem 150—400 ml Becherglas bis zu einem Volumen von 10—20 ml ein, fügt 0,5—1 g NH_4Cl, je nach Größe der Einwaage 1—3 g ÄDTA, ferner 2—5 g feinpulveriges Ammoniumcarbonat zu, fällt mit einer konz. $[Co(NH_3)]_6Cl_3$-Lösung und verfährt weiter nach S. 184.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Nr.	Mineral-einwaage g	Auswaage an Beryllium-niederschlag g	Be gegeben %	Be gefunden %	Differenz %
1	0,5692	0,5259	3,78	3,79	+ 0,01
2	0,8125	0,7550	—	3,81	+ 0,03
3	1,3548	1,2406	—	3,75	— 0,03

Tabelle 4

Nr.	Mineral-einwaage g	Auswaage an Beryllium-niederschlag g	Be gegeben %	Be gefunden %	Differenz %
1	0,6723	0,6231	3,78	3,80	+ 0,02
2	1,0502	0,9635	—	3,76	— 0,02
3	1,5251	1,4247	—	3,87	+ 0,09

Das verwendete Mineral enthielt kein Titan. Um auch den Einfluß von Titan kennenzulernen, fügten wir einigen Proben 1—3 ml Titanchloridlösung (0,00254 g Ti/ml) zu. Unter den Analysenbedingungen fällt das Titan nicht aus, es kann nach der Abtrennung des Berylliums im Filtrat mit einer konz. NH_4OH-Lösung abgeschieden werden. Die erzielten Ergebnisse zur Bestimmung des Berylliums sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Zusammenfassung

Das früher beschriebene Verfahren zur makro- und mikrogewichtsanalytischen Bestimmung des Berylliums in Form der Komplexverbindung $[Co(NH_3)_6]\ [(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3H_2O$ kann auch zur Bestimmung dieses Elements in Gegenwart von Cu, Cd, Fe, Al, Mn, Co, Ni, Zn, Ca, Mg, Ti, Na, K, NH_4^+ verwendet werden, wenn man die Begleitmetalle mit ÄDTA (Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) maskiert.

Diese Bestimmungsmethode ist genauer, einfacher und schneller auszuführen, als es die andern heute angewandten gewichtsanalytischen Methoden sind.

Der mit Hexamminkobalt(III)-chlorid als Fällungsreagens entstandene Niederschlag ist sehr schwer löslich; er kann nach vorhergehendem

Waschen mit absolutem Alkohol und Äther im Vakuumexsiccator schnell getrocknet werden. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,0410.

Die Methode kann ohne irgendwelche Änderung zur Bestimmung kleiner Mengen Beryllium in Legierungen oder Mineralien angewendet werden.

Literatur

[1] Akiyama, T: Jap. Analyst **5**, 212 (1956); vgl. diese Z. **155**, 127 (1957). — [2] Biltz, W.: Z. anorg. allg. Chem. **83**, 177 (1913). — [3] Biltz, H., u. W. Biltz: Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, 2. Aufl., 1913, S. 116. — [4] Pirtea, Th. I.: Rev. Chimie (Bukarest) **VII**, 427 (1956). — [5] Pirtea, Th. I., u. G. Mihail: diese Z. **159**, 205 (1957/58). — [6] Přibil, R., u. J. Kucharský: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 132 (1950); vgl. diese Z. **134**, 211 (1951/52). — [7] Spacu, P., C. Gheorghiu, M. Brezeanu u. S. Popescu: An. Univ. „C. I. Parhon", Nr. 17 (1958). — [8] Spacu, P., C. Gheorghiu, M. Brezeanu u. S. Popescu: Studii Cercetări Chimie, Acad. R. P. R., Nr. **3**, 521 (1957).

Dr. Theodor I. Pirtea, Spl. Independentii 89, Raion V. I. Lenin, Bukarest (Rumänien)

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Gießen

Borsäurebestimmung in Gläsern durch Destillation des Borsäuremethylesters unter Kreislaufführung des Methanols

Von

Paul Ehrlich und Theo Keil*

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 6. Oktober 1958)

Eine direkte Bestimmung von H_3BO_3 in Lösungen von Glasaufschlüssen und dergleichen ist nicht möglich; erst durch Abtrennen der Borsäure können die Störungen beseitigt werden.

Die ersten Angaben über eine brauchbare quantitative Destillationsmethode stammen von Schulek u. Vastagh[5]. Bei 2—3maliger Wiederholung der Destillation unter jedesmaligem Zusatz von Methanol gelingt es, die Borsäure vollkommen als Ester abzudestillieren. Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß die Destillation, die 2 Std und länger dauern kann, einer ständigen Überwachung bedarf. Im Laufe der Jahre sind deshalb von den verschiedensten Seiten apparative Verbesserungen vorgeschlagen worden. Es liegt nahe, das Prinzip der Kreislaufdestillation, das vor einigen Jahren bereits von Pietzka u. Ehrlich[3] für die Fluorbestimmung eingeführt worden ist, nun auf die Borsäureesterdestillation zu übertragen.

* I. Teil der Dissertation von Th. Keil, Gießen 1958.

Um dies zu verwirklichen, muß $B(OCH_3)_3$ durch eine $NaOCH_3$-methylalkoholische Vorlage quantitativ gebunden werden. Vorversuche haben ergeben, daß dies der Fall ist. Damit sind die Voraussetzungen für das angestrebte Kreislaufverfahren gegeben. Folgende apparative Verbesserungen sind damit erzielt:

1. Fortfall mehrmaliger Destillationen bei wiederholter Methanolzugabe und Einengen der Lösung bis zum Auftreten von SO_3-Nebel.
2. Fortfall der Wasserbäder zum Heizen der Kolben[2].
3. Fortfall eines Methanoldampfentwicklers[4].
4. Vermeiden eines größeren apparativen Aufwandes.

Einzelheiten der Apparatur

Die Apparatur, die in ihren Abmessungen weitgehend der früher beschriebenen[3] ähnelt und in Abb. 1 wiedergegeben ist, ist aus Duranglas angefertigt. Unsere anfangs gehegten Befürchtungen, thermisch weniger stabile, borsäurefreie Weichgläser verwenden zu müssen, haben sich als unbegründet erwiesen.

Der birnenförmige Destillationskolben *B* ist von einem Mantelgefäß *A* umgeben, das bis zu Zweidrittel mit Propanol als Heizbadflüssigkeit gefüllt ist. Sie kann jederzeit durch den seitlichen Ansatz *C* ausgewechselt werden. Zur Kühlung des verdampfenden Propanols dient ein kleiner aufgesetzter Dimrothkühler *D*. Kurz oberhalb des Heizmantelgefäßes führt das Methanoldampfeinleitungsrohr *E* bis 2 mm über den Boden des Destillationskolbens. Um irgendwelche Spannungen zu vermeiden, wird die ganze Apparatur nur an dem Einfüllrohr bei *H* mit einer Klammer gehalten. Dort befindet sich eine 3 cm lange leicht herausnehmbare Silberdrahtspirale als Spritzenfänger, der mitgerissene Säuretropfen zurückhalten soll. Auf das Einfüllrohr ist ein Schlifftrichter *G* aufgesetzt.

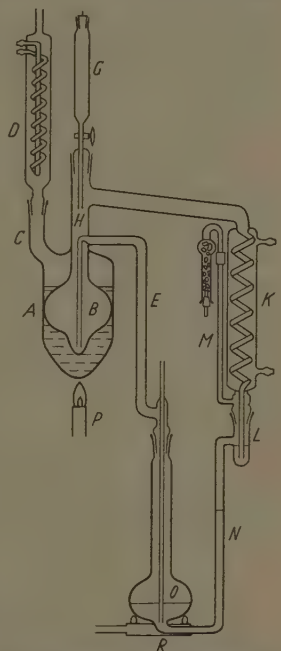

Abb. 1. Apparatur zur Destillation des Borsäuremethylesters unter Kreislaufführung des Methanols

Eine vollständige Kondensation des Ester-Methanoldampfgemisches wird in dem angeschlossenen Schlangenkühler *K* erreicht. Der Ablauf des Kühlers ragt bis 2 mm über den Boden des Überlaufbechers *L*. Kühlerende und Überlaufbecher sind durch Schliffe miteinander verbunden und vollkommen abgeschlossen. Ein seitlich aufsteigendes Rohr *M* dient zum Entweichen des N_2-Stromes. Es kann mit einem kleinen $CaCl_2$-Röhrchen abgeschlossen werden; dies verhindert bei längeren Destillationszeiten das Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur. Das Kondensat

fließt von dem Überlaufbecher *L* durch Verbindungsrohr *N* hindurch in das Vorlagegefäß *O*. Das Rohr muß eine Mindestlänge von 16 cm haben, damit keinerlei Stauungen der Flüssigkeitssäule eintreten. Die kugelförmige Erweiterung des Vorlagegefäßes gewährleistet ein rasches Verdampfen des Methanols und gleichmäßiges Sieden. Das Dampfeinleitungsrohr *E* muß waagrecht in das Einfüllrohr eingefügt sein. Bei einer kleinen Neigung besteht die Gefahr, daß sich Alkohol kondensiert, in die Vorlage zurückläuft und dabei den Verlauf der Destillation stört.

Zur Beheizung dienen ein Gasbrenner *P* für das Heizmantelgefäß und ein geschlitzter Ringbrenner *R* für die Vorlage.

Verlauf einer Destillation

Beschickung der Vorlage. Die Vorlage wurde mit 1 ml CH_3ONa-Lösung (hergestellt durch Lösen von 2,3 g Na in 53 ml CH_3OH) und 10 ml CH_3OH, von dem sich etwas im Überlaufbecher befand, beschickt und an die Apparatur angeschlossen. Die CH_3ONa-Menge sollte etwa das 2—3fache der zu erwartenden Bormenge betragen. Man mußte darauf achten, daß die beiden Schliffe stets mit Siliconfett bestrichen waren. Es konnte sich sonst leicht bei der Destillation der Schliffverschluß festsetzen und beim Abnehmen der Vorlage abbrechen.

Beschickung des Destillationskolbens. Mittels eines trockenen Trichters wurde die abgewogene Substanzmenge durch das Einfüllrohr in den Destillationskolben eingefüllt. Der Glastrichter wurde dann durch einen Schlifftrichter ersetzt. Durch diesen ließ man bei reinem Borax in der Regel 15 ml Methanol und 1—2 ml konz. Schwefelsäure zutropfen. Der bereits hindurchperlende N_2-Strom verhinderte dabei eine zu starke örtliche Erhitzung. Die Wasserkühlung lief.

In 4 min war die Heizbadflüssigkeit zum Sieden erhitzt und wurde mit genau eingestellter Flammenhöhe im Sieden gehalten. Der gleichzeitig angezündete Ringbrenner sorgte dafür, daß die Umlaufgeschwindigkeit des Methanols 3 ml/min betrug. (Aus Probeläufen ermittelt.) Die Destillation konnte nun unbeaufsichtigt weiter laufen. Bei Boraxlösungen war sie nach 10 min beendet. Es folgte dann die maßanalytische Borbestimmung.

Reinigung des Gerätes. In den Destillationskolben wurde bis kurz unterhalb der Brücke Wasser zugegeben. Durch die Heberwirkung floß der Inhalt durch das Methanoldampf-Einleitungsrohr in ein Becherglas vollständig ab. Das Ausspülen wurde 1—2mal wiederholt. Zum Schluß spülte man mit Methanol nach. Der Vorlagekolben wurde ebenfalls mit Wasser und anschließend mit Methanol ausgespült und getrocknet.

Titrimetrische Borsäurebestimmung

Vorneutralisation. Es wurden Boraxlösungen bekannten Gehaltes destilliert. Das Destillat wurde in einen Quarzkolben übergeführt und der Alkohol verkocht. Die alkalisch reagierende Lösung wurde mit Salzsäure gegen den Mischindicator 5 der Firma Merck mit dem Umschlagsgebiet von p_H 4,4—5,6 genau neutralisiert. Der Neutralpunkt gab sich durch einen hellgrauen Farbton zu erkennen.

Tabelle 1

mg Bor	ml NaOH-Lösung		gefunden mg Bor	
11,347	10,50	0,1n	11,361	100,1%
5,674	5,25	0,1n	5,681	100,1%
2,837	25,50	0,01n	2,759	−0,078 mg
1,702	15,66	0,01n	1,694	−0,008 mg
1,135	10,35	0,01n	1,120	−0,015 mg
0,567	5,48	0,01n	0,593	+0,026 mg

Borsäure-Titration. Nach erfolgter Neutralisation kann durch Zugabe von Mannit bis zur Sättigung

der Lösung die Borsäure titriert werden. Als Indicator bewährt sich α-Naphtholphthalein. Bei Verwendung von Phenolphthalein macht sich in dem Umschlagsgebiet p_H 8—10 der CO_2-Einfluß störend bemerkbar.

Die gewonnenen Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Die Tabelle zeigt, daß die gewonnenen Ergebnisse den Ansprüchen auf Genauigkeit genügen. Es muß also möglich sein, mit dem Mischindicator 5 und α-Naphtholphthalein Borsäuremengen bis zu 0,5 mg maßanalytisch nach erfolgter Destillation aus irgendwelchen Proben zu bestimmen.

Photometrische Borsäurebestimmung

Kleinere Borsäuremengen lassen sich photometrisch durch Anfärben mit dem Farbstoff Carmin erfassen. Das Ansetzen der notwendigen Lösungen sowie die Durchführung der Borbestimmung geschieht nach den Angaben von Hatcher u. Wilcox[1].

Für die folgenden Versuche wurde jedesmal eine Einwaage von 10 mg Borax benutzt. Nach Beendigung der Destillation wurde das Destillat in einen Quarzkolben übergeführt und der Alkohol verkocht. Die erkaltete Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt, davon wurden 10 ml auf 50 ml ergänzt. Für die Messung wurden 2 ml Lösung entnommen und nach Vorschrift weiterverarbeitet. Die Messungen erfolgten mit einem Zeiss-Pulfrich-Photometer (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2

vorgelegt μg Bor	*D*	*E*	gefunden μg Bor
4,54	64,0	0,193	4,6
4,54	65,0	0,187	4,4
11,35	33,5	0,475	11,0
11,35	32,5	0,488	11,2

Aus der Tab. 2 geht hervor, daß geringe H_3BO_3-Mengen nach vorausgegangener Destillation photometrisch mit hinreichender Genauigkeit erfaßt werden können.

Die Fehlerrechnung ergab, daß der mittlere Fehler bei der maßanalytischen Bestimmung von Bormengen zwischen 1—10 mg unter 3%, bei der photometrischen Borbestimmung von 1—20 μg unterhalb 10% lag.

Blindwert. Weder bei der maßanalytischen noch bei der photometrischen Borbestimmung war nach vorausgegangener Destillation ein Blindwert zu berücksichtigen.

Borbestimmung in selbst hergestellten Versuchsgläsern

Zur Kontrolle wurde eine bestimmte Menge Borax mit steigendem Zusatz von SiO_2 versetzt und mit Soda und Pottasche in einem Platintiegel verschmolzen. Es sollte damit untersucht werden, welche Mengen H_3BO_3 neben SiO_2 mit Alkoholmengen von 30—50 ml abgetrennt werden könnten.

Analysen. Die Meßergebnisse sind in Tab. 3 (S. 192) aufgeführt.

Tabelle 3

mg Bor	mg SiO_2	ml CH_3OH im Dest.-Kolben	ml 0,1 n NaOH	gefunden mg Bor	Fehlbetrag mg Bor
1,135	20	50	1,05	1,136	+0,001
1,135	50	50	1,05	1,136	+0,001
1,135	100	30	1,00	1,082	−0,053
1,135	200	30	0,90	0,974	−0,161
2,269	100	30	2,05	2,218	−0,051
5,674	50	50	1,30	1,407	−4,267
5,674	50	50	2,00	2,164	−3,510
5,674	40	40	4,40	4,761	−0,913
5,674	40	40	4,30	4,653	−1,021
2,837	20	30	1,60	1,731	−1,106
2,837	20	30	2,00	2,164	−0,673

Aus der Tab. 3 geht hervor, daß bis zu 2 mg Bor neben 100—150 mg SiO_2 mit nur 30—40 ml CH_3OH im Destillationskolben und 10 ml CH_3OH in der Vorlage abgetrennt werden können. Größere Mengen an Borsäure lassen sich nicht quantitativ erfassen, wie die zweite Hälfte der Tabelle zeigt.

Tabelle 4

min	ml 0,1 n NaOH	gefunden mg Bor	%
10	0,80	0,866	76,3
15	0,88	0,952	83,9
30	1,00	1,082	95,3
40	1,05	1,136	100,1
45	1,05	1,136	100,1
50	1,05	1,136	100,1
60	1,05	1,136	100,1

Bestimmung der Destillationsdauer. Es wurden 10 mg Borax = 1,135 mg Bor mit 50 mg SiO_2 vermischt und mit 300 mg Na_2CO_3 und K_2CO_3 verschmolzen, aufgeschlossen und destilliert (vgl. Tab. 4). Tab. 4 zeigt, daß die Destillation nach 40 min beendet ist.

Borbestimmung in technischen Gläsern

Unter Berücksichtigung der oben gewonnenen Ergebnisse wurden die Analysen durchgeführt.

Tabelle 5

Probe	Einwaage mg	ml 0,1 n NaOH	gefunden mg Bor	% B_2O_3	theor. %
Nr. 1	30	1,45	5,049	16,8	16,7
Nr. 2	40	1,84	6,407	16,0	16,1
Nr. 1111	40	1,66	5,780	14,5	14,9
Nr. 1116	50	0,70	2,437	4,9	4,9

Versuche zeigten, daß bei dem Glasaufschluß die dreifache Menge an Na_2CO_3 und K_2CO_3 vollkommen ausreicht. Dies ist wichtig, um bei der folgenden Destillation nicht unnötig größere Mengen an Na_2SO_4 und K_2SO_4 zu haben. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgezeichnet.

Die Analysenergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den tatsächlichen B_2O_3-Gehalten.

Zusammenfassung

Die Arbeit befaßt sich mit einem Anreicherungsverfahren geringer Borsäuremengen durch Destillation des Borsäuremethylesters unter Kreislaufführung des Methanols und anschließend mit der titrimetrischen und photometrischen Borsäurebestimmung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

[1] Hatcher, J. T., u. L. V. Wilcox: Analyt. Chemistry **22**, 567 (1950); vgl. diese Z. **134**, 61 (1951/52). — [2] McHargue, J. S., u. R. K. Calfee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 385 (1932); vgl. diese Z. **118**, 340 (1939/40). — [3] Pietzka, G., u. P. Ehrlich: Angew. Chemie **65**, 131 (1953); vgl. diese Z. **141**, 149 (1954). — [4] Roth, H., u. W. Beck: diese Z. **141**, 404 (1954). — [5] Schulek, E., u. G. Vastagh: diese Z. **84**, 167 (1931).

Prof. Dr. P. Ehrlich, Gießen, Ludwigstr. 21

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Dichrometric Determination of Thallium(I)

By

K. Bhaskara Rao

(Eingegangen am 4. September 1958)

Numerous methods have been proposed for the volumetric determination of univalent thallium by oxidation to the trivalent stage. Bromate, ceric sulphate, ferricyanide, iodate, permanganate, bromine water, chlorate, hypobromite, chloramine T have been employed as oxidising agents. These methods, which are of a very different value, are compiled in the "Handbuch der Analytischen Chemie" by Fresenius-Jander[1].

Recently Bhaskara Rao, Jagga Rao and Gopala Rao[2] have reported a vanadametric procedure for the direct volumetric titration of thallium(I) to an iodine monochloride end point.

It is evident from the literature that the reaction between thallium(I) and potassium dichromate has not been investigated so far with respect to its analytical application. The author has now undertaken such an investigation and the results of his experiments are reported in this communication.

Experimental

About 0.05 M thallium sulphate solution is prepared by dissolving an accurately weighed quantity of thallium carbonate (E. Merck) in dilute sulphuric acid. The strength of the solution is checked by the iodate method of Swift and Garner[3].

Standard solution (0.05 N) of potassium dichromate is prepared from Merck's "pro analysi" sample.

The iodine monochloride solution employed in this investigation is of 0.02 M concentration.

Preliminary experiments have shown that potassium dichromate and thallium(I) do not react in sulphuric acid medium at the room temperature. Even at the temperature of the boiling water bath the reaction proceeds only slowly. However, the reaction has been found to proceed rapidly, at the room temperature itself, if it is carried out in hydrochloric acid medium and iodine monochloride is used as catalyst. When iodine monochloride (2—5 ml of 0.02 M solution) is used in conjunction with a high concentration of hydrochloric acid (above 5 N) the reaction is found to be rapid enough [as noticed by the disappearence of the precipitate of thallium(I) chloride and the appearance of the green colour of chromium-(III)] to permit a direct titration of thallium(I) chloride with potassium dichromate. But the presence of such large amounts of iodine monochloride and hydrochloric acid makes the detection of the end point very difficult. The redox indicators like diphenyl benzidine, N-phenyl anthranilic acid and ferroin get destroyed during the titration under such conditions. The potentiometric method has also proved unsatisfactory, as the potential break at the end point is insufficient. Hence, recourse is made to the detection of the end point via iodine monochloride using an organic layer as indicator. The procedure adopted is as follows.

An aliquot volume of thallium (I) sulotion is pipetted out into a 250 ml pyrex iodine flask followed by the addition of 5 ml of 0.02 M iodine monochloride solution and requisite amounts of concentrated hydrochloric acid (to keep the overall acidity at about 7.5 N) and water (to make up the total volume to 50 ml). The flask is then cooled to the room temperature and about 5 ml of carbon tetrachloride are added. Then the titration is started with a standard solution of potassium dichromate. With the progress of the titration, the solution gradually becomes green due to the trivalent chromium and the organic layer acquires purple colour due to the iodine liberated. The purple colour of the organic layer gradually increases in intensity with the addition of the oxidant until the first stage in the reaction is completed corresponding to the complete liberation of iodine. With the further addition of potassium dichromate the intensity of the purple colour begins to decrease. This indicates the beginning of the second stage of the reaction, namely the oxidation of iodine to iodine monochloride. This second stage of the reaction is slow and requires efficient shaking and a high hydrochloric acid concentration for the quantitative completion. If either the shaking or the acid concentration is not sufficient, positive errors are obtained. However, when the hydrochloric acid concentration is about

Table
Dichrometric Determination of Thallium(I)

Amount of thallium(I) taken in millimoles	Amount of thallium(I) found in millimoles
0.0792	0.0795
0.1186	0.1182
0.1875	0.1871
0.2168	0.2161
0.2563	0.2568
0.2650	0.2657
0.3019	0.3025

7.5 N near the end point, and the titration is conducted with sufficient shaking towards the end, this procedure has been found to give accurate results. At the end point, the solution becomes clear and the purple colour of the organic layer disappears. The end point is sharp and reversible. A large number of determinations of thallium(I) have been carried out according to this method and a selection of the results is given in the Table.

It can be seen from the results of the Table that the dichrometric method now proposed by the author gives satisfactory results for the determination of thallium(I). This method has the advantage that potassium dichromate is by itself an excellent primary standard.

Summary

A dichrometric procedure has now been developed for the direct volumetric titration of thallium(I), to an iodine monochloride end point. The concentration of the hydrochloric acid must be at least 7.5 N at the end point.

References

[1] Fresenius, W., and G. Jander: Handbuch der Analytischen Chemie, Dritter Teil, Bd. III, 2. Aufl., S. 104—107 (1956). — [2] Rao, K. Bhaskara, G. Jagga Rao and G. Gopala Rao: Z. analyt. Chem. **157**, 181 (1957). — [3] Swift, E. H., and C. S. Garner: J. Amer. chem. Soc. **58**, 113 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 43 (1937).

Dr. K. Bhaskara Rao, M. Sc., D. Sc., 19, W.A.T. Road, Bangalore-4 (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Vanadametry*

Determination of Trivalent Antimony; Use of Iodine Monochloride Catalyst

By

K. Bhaskara Rao

(Eingegangen am 4. September 1958)

Many methods have been proposed for the volumetric determination of antimony (III). Besides the well known titration procedures using iodine in bicarbonate solution, bromate or permanganate in acid solutions, also oxidation methods have been employed applying iodate, periodate, chlorate, bromine, chloramine T, ceric salt etc. From a review of the literature it appears that no one has so far investigated the determination of antimony (III) with sodium vanadate. The author has now carried out such an investigation and the results are reported in this communication.

* See also: Z. analyt. Chem. **156**, 180 (1957); **157**, 178, 181 (1957).

Experimental

Trivalent antimony solution is prepared by dissolving the antimony trichloride in hydrochloric acid and diluting to give a solution approximately 0.025 M with respect to antimony (III) and about 5 N with respect to hydrochloric acid. The strength of this solution is determined accurately by bromate method.

Approximately 0.05 N sodium vanadate solution is prepared from AnalaR grade ammonium vanadate and sodium carbonate.

A 0.005 M solution of iodine monochloride is used as catalyst.

Preliminary experiments have shown that the reaction between antimony (III) and sodium vanadate in acid solution is not rapid enough at the room temperature to serve for analytical purposes. It has also been observed that (1) the speed of the reaction increases with increase in acid concentration and (2) iodine monochloride catalyses the reaction. This will be evident from the results recorded in Table 1.

Table 1. *Reaction between Antimony (III) and Sodium Vanadate at 30° C*

15 ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + 10 ml of about 0.025 M antimony(III) solution + X ml of 20 N sulphuric acid + water to make up to 50 ml — kept at the room temperature for 15 min. The unreacted vanadate is determined by titration with a standard solution of ferrous sulphate using benzidine or N-phenyl-anthranilic acid as indicator. Amount of antimony(III) taken = 0.2245 millimoles

Overall sulphuric acid concentration (normality)	Amount of antimony(III) oxidised in millimoles	
	without catalyst	with 1 ml of 0.005 M ICl soln.
1.0	0.0112	0.1075
2.0	0.0290	0.1536
4.0	0.0716	0.1860
6.0	0.1612	0.1891
10.0	0.1745	0.2015

Table 2. *Reaction between Antimony(III) and Sodium Vanadate in 1 N Sulfuric Acid Medium at 98° C*

15 ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + 10 ml of about 0.025 M antimony(III) solution + dilute sulphuric acid to keep the overall acidity at 1 N + water to make up to 50 ml — kept on a water bath for varying times and the unreacted vanadate determined as in the previous experiments. Amount of antimony(III) taken = 0.2245 millimoles

Time of reaction min	Amount of antimony(III) oxidised in millimoles	
	without catalyst	with 1 ml of 0.005 M ICl soln.
5	0.1546	0.2240
10	0.1795	0.2241
15	0.1936	0.2239
20	0.2017	0.2237
30	0.2230	0.2238

Although an increase in the sulphuric acid concentration and presence of iodine monochloride enhance the rate of oxidation of trivalent antimony with sodium vanadate, the reaction does not reach quantitative completion in 15 min at the room temperature even at 8—10 N sulphuric acid concentration. Experiments have been therefore conducted at the temperature of boiling water bath and the results are reported in Table 2.

The results (Table 2) show that the reaction is completed in 5 min even in 1.0 N sulphuric acid medium if carried out at the temperature of

boiling water bath using iodine monochloride as catalyst. The uncatalysed reaction is not complete even in 30 min. A large number of determinations of antimony(III) have been carried out by this method and some typical results are given in Table 3.

Table 3. *Vanadametric Determination of Antimony(III) using Iodine Monochloride as Catalyst*

Amount of antimony(III) taken in millimoles	Amount of antimony(III) found in millimoles
0.0562	0.0560
0.1123	0.1120
0.1685	0.1682
0.2243	0.2238
0.2807	0.2802
0.3368	0.3356
0.3802	0.3790

The results reported in Table 3 show that the new vanadametric procedure gives satisfactory results for the determination of antimony (III) under the conditions proposed by the author.

Summary

A new vanadametric procedure has been now proposed for the determination of antimony(III). Trivalent antimony is quantitatively oxidised in the presence of excess vanadic acid in about 5 min at 98—100° C in 1.0 N sulphuric acid medium, provided iodine monochloride is used as catalyst.

The author wishes to express his grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Scholarship and the authorities of the Andhra University for providing research facilities.

Dr. K. Bhaskara Rao, M. Sc., D. Sc., 19, W. A. T. Road, Bangalore-4 (India)

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Kobalts von Nickel mit Anionenaustauschern und die photometrische Bestimmung des Kobalts als Cyanatkomplex

Von

Max Ziegler und Walter Rittner

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. September 1958)

Kobalt(II)- sowie Nickel(II)-salze bilden in wäßrigen Lösungen bei Gegenwart von Alkalimetallcyanat blau bzw. grün gefärbte anionische Komplexe aus, deren Beständigkeit p_H-abhängig ist. Kobalt wird im p_H-Bereich 5—8 komplex gebunden, während Nickel nur im stärker

alkalischen p_H-Bereich Cyanatkomplexe bildet, die sich bereits bei geringer Alkalität (p_H 8,5) zersetzen. Kaliumcyanat selbst zerfällt unterhalb des p_H-Wertes 5 unter Bildung von Ammoniumsalz und Kohlendioxyd.

Die Sorptionsbedingungen

Durch Dowex 1X 8 werden oberhalb p_H 9 Kobalt mit blauer und Nickel mit grüner Farbe als Cyanatkomplexe rasch sorbiert*. Zwischen p_H 6,5—8 wird Kobalt bei Anwesenheit von Nickel jedoch selektiv sorbiert. Zur Sorption von 30 mg Kobalt benötigt man etwa 10 ml Dowex 1X8 der Korngröße 50—100 mesh, wenn man mit Säulen von etwa 1 cm Lumen arbeitet. Es ist auch möglich, durch portionsweise Zugabe des Austauschers zur gut gerührten Probelösung das Kobalt rasch (in 10 min) zu sorbieren. Zur Desorption wird der Komplex des Kobalts mit 20%iger Salzsäure zersetzt, was wegen der erfolgenden Entwicklung von CO_2 außerhalb der Säule erfolgen muß.

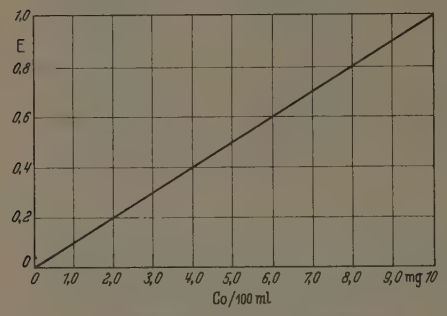

Abb. 1. Spektrum des Co II-Cyanatkomplexes in wäßriger Lösung

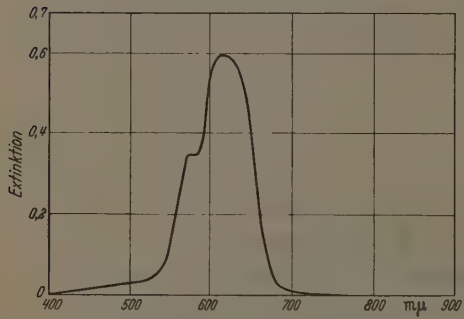

Abb. 2. Eichkurve für die Bestimmung von Co als Cyanatkomplex bei 620 mμ und 10 mm Schichtlänge

Die photometrischen Bedingungen

Die Färbung des anionischen Kobalt(II)-komplexes ist im p_H-Gebiet 7—8 konstant und erreicht hier die maximale Farbintensität bei hinreichender Konzentration an Kaliumcyanat. Das Spektrum (Abb. 1) zeigt bei 620 mμ ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, sofern etwa 8% Kaliumcyanat in der Lösung vorhanden sind. Die Färbung folgt bei Gehalten zwischen 0 und 10 mg Co/100 ml dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe die Eichkurve Abb. 2). Bei höheren Kobaltgehalten sinkt die Extinktion ab. Die Intensität der Färbung ist 5 Std lang völlig konstant.

* Über das Verhalten der Cyanatkomplexe weiterer Übergangsmetalle wird berichtet werden.

Arbeitsvorschrift für die Trennung und photometrische Bestimmung

Die Probelösung, die bis 30 mg Co und 300 mg Ni enthalten kann, wird, sofern erforderlich, mit Natronlauge annähernd neutralisiert, mit 40 ml Kaliumcyanatlösung versetzt und mit 15 ml Pufferlösung vermischt. Man sorbiert an Dowex 1X8 in Säulen von 10 cm Höhe und 1 cm Durchmesser. Zum Nachwaschen benutzt man 50 ml Wasser. Zur Eluierung, die mit 10 ml 20%iger Salzsäure erfolgt, spült man das Austauscherharz mit Wasser aus dem Sorptionsrohr. Nach 5 min langem Umrühren mit der Säure wird die kobaltchloridhaltige Lösung in ein Weißbandfilter abdekantiert. Man wäscht den Austauscher nochmals mit verd. Salzsäure mehrfach aus und neutralisiert die kobalthaltige Lösung annähernd mit Natriumcarbonatlösung.

Zu der nun folgenden Bestimmung des Kobalts dampft man die Lösung auf etwa 30 ml ein, überführt sie in den Meßkolben, fügt 10 ml Pufferlösung sowie 40 ml Kaliumcyanatlösung zu und füllt auf 100 ml auf. Die Messung erfolgt bei 620 mμ. Die Farbintensität ist 5 Std lang konstant.

Im Durchlauf von der Sorption des Kobalts kann das Nickel mit Diacetyldioxim bestimmt werden, nachdem das Cyanat durch Ansäuern in der Wärme zersetzt worden ist, was recht rasch erfolgt.

Reagentien

1. 20%ige Lösung von Kaliumcyanat (98%ig, Fa.: Dr. Schuchardt, München). Die Lösung ist 8 Std haltbar. Es kann auch mit Vorteil die erforderliche Menge festes Salz benutzt werden. 2. 20%ige Natriumcarbonatlösung. 3. 20%ige Salzsäure. 4. Pufferlösung: 15%ige Lösung von Ammoniumacetat p. a.

Beleganalysen

Nach der oben angegebenen Vorschrift wurden neben Einzelsorptionen für Kobalt im Säulenverfahren oder durch Umrühren mit dem Austauscher Bestimmungen für Kobalt allein sowie Trennungen Kobalt-

Tabelle

Einsatz		Befund nach erfolgter Trennung	
mg Co	mg Ni	% Co	% Ni
10,0	—	99,8	—
10,0	—	100,0	—
10,0	—	101,0	—
10,0	—	100,5	—
—	200,0	—	100,1
—	200,0	—	99,8
5,0	150,0	100,0	100,7
5,0	250,0	100,2	99,7
10,0	50,0	99,0	100,4
20,0	5,0	100,0	98,8
20,0	10,0	98,5	99,0
30,0	5,0	98,8	101,0

Nickel vorgenommen (siehe Tabelle). Die Sorption an bewegtem Austauscher unter Umrühren der Lösung bietet insofern Vorteile, als bei portionsweisem Zusatz von Dowex 1X8 stets alles Kobalt ohne

Unterbrechung sorbiert werden kann, während im Säulenverfahren bei unvorhergesehen großer Kobaltmenge die Kapazität des Austauschers überschritten werden kann, was zu stärkeren Zeitverlusten führt.

Zusammenfassung

Die rasche Sorbierbarkeit des Kobalts als anionischem Kobalt(II)-cyanatkomplex an ruhendem oder bewegtem Austauscher Dowex 1X8 erlaubt Trennungen Kobalt/Nickel für das Verhältnis 1 : 50. Die anschließende photometrische Bestimmung des Kobalts als Cyanatkomplex bei 620 mμ ist bequem durchführbar, nachdem das Kobalt mit Salzsäure eluiert worden ist.

Herrn Prof. Dr. O. Glemser, Direktor des Instituts, danken wir für stete Förderung der vorliegenden Untersuchungen.

Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstraße 8/10

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Über den gegenwärtigen Stand der quantitativen und qualitativen sensorischen (organoleptischen) Analyse von Lebensmitteln berichtet D. J. Tilgner[1] ausführlich. Der modernen exakten sensorischen Analyse stehen für die 4 Aufgabenbereiche 14 Güteprüfverfahren je nach dem Aufgabenbereich zur Verfügung. Die Aufgabenbereiche sind: 1. Feststellung, ob Güteunterschiede zwischen zwei Prüfgütern bestehen, sogenannte Unterschiedsanalyse. 2. Qualitätsbewertung der wichtigsten oder aller Gütekomponenten, sogenannte Qualitätsbewertungsanalysen. 3. Prüfung der Wünschenswertheit bzw. Beliebtheit des Prüfgutes durch den Verbraucher, sogenannte Preferenzanalysen. 4. Feststellung der Güteklassen für betriebs- und handelstechnische Zwecke, sogenannte Qualitätskontrollen. Die Güteprüfverfahren gliedern sich in: Einprobenmethode, Zweiprobenmethode, Zweivergleichsprobenmethode, Duo-Trio-Methode, Dreiecksmethode, Vergleichsmethode, Punktbewertungsmethode, Rangordnungsmethode, Verdünnungsmethode, Profilmethode, Abstimmungsmethode, Fragebogenmethode, Mengenverbrauchsmethode und Verkäuflichkeitsmethode. Eine objektive Gütebewertung setzt voraus, daß der bedingt-objektive (physiologische) Teil der Sinnenprüfung von dem subjektiven (psychologischen) Teil streng getrennt wird. Je nach dem gewünschten Zweck ist die physiologische oder psychologische, zuweilen sind auch beide Prüfungen erforderlich. Festgelegte Vergleichsindices oder Verdünnungsindices gestatten die Intensitätsprüfung einzelner Komponenten. Die Analytiker sind vor jeder Prüfung auf die Leistungsfähigkeit ihrer Sinnesorgane zu überprüfen. Berufsprüfer müssen ein Leistungsminimum der Sensibilität und Urteils-

treue erfüllen. Auf Fehlermöglichkeiten der Prüfer und bei der Auswertung der Befunde wird hingewiesen. 12 psychophysische Fehler werden unterschieden. Da die Methodik gelehrt und gelernt werden kann, wird deren Ausbreitung über die zur Zeit bestehenden 70 Institute hinaus angeregt.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 99—108 (1958). Polytechnikum Gdansk (Danzig). B. ROSSMANN

Zur Bestimmung von Wasser in Kristallzucker empfehlen S. HILL und A. G. R. DOBBS[1] ein Verfahren, bei welchem die Probe im Vakuum gemahlen und 15 Std bei 60° C getrocknet wird. Der entwickelte Wasserdampf wird zunächst eingefroren

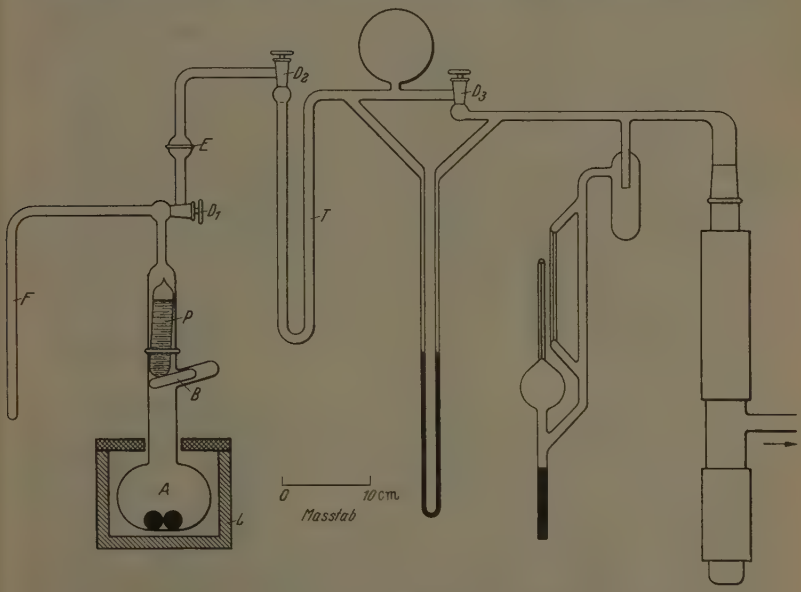

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Wasser in Kristallzucker nach HILL u. DOBBS

und anschließend in ein Gefäßsystem von bekanntem Volumen ausgetrieben. Man mißt den Dampfdruck, der dem Wassergehalt der Probe proportional ist. Das Verfahren ist zeitraubend, dafür aber genauer als die sonst üblichen Methoden. — *Arbeitsweise.* Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Man bringt die in eine dünnwandige Glasampulle (*P*) eingeschmolzene Einwaage von 15 g der Zuckerprobe in den Kolbenhals von *A* ein (der Glasstab *B* dient als Sperrvorrichtung), schließt den Kolben an das Vakuumsystem an (der Kolben wird aus Pyrexglas hergestellt und enthält 4 rostfreie, polierte Stahlkugeln), evakuiert und erhitzt *A* 30 min auf 120° C, um die Luftfeuchtigkeit aus der Apparatur zu entfernen. Zum gleichen Zweck wird auch das Kondensationsrohr *F* einige Sekunden mit einer Brennerflamme erhitzt. Man schließt dann D_1 und D_2, trennt den Kolben und das Kondensationsrohr bei *E* vom Vakuumsystem und läßt 45 min abkühlen. Anschließend zerbricht man die Ampulle und mahlt den Zucker mit Hilfe der 4 Stahlkugeln (⌀ 1,9 cm) bis auf eine spezifische Oberfläche von 3500 cm²/g, was dadurch erreicht

wird, daß man den Kolben in eine Schüttelmaschine spannt und 1 Std lang so bewegt, daß seine Längsachse einen zylindrischen Kreis beschreibt (400mal je Minute), dessen Radius 0,95 cm beträgt. Nachdem der Kolben wieder an das Vakuumsystem angeschlossen ist, evakuiert man die Verbindung zwischen D_1 und D_2 (D_1 bleibt dabei geschlossen), kühlt F mit einem Gemisch aus Kohlensäureschnee und Äthanol auf — 72° C und erhitzt A mit der Heizplatte L 15 Std auf 60° C. Kurz vor Schluß des Erhitzens wird D_3 geschlossen, das Kühlgemisch vom Kondensationsrohr F zur Kühlfalle T übergeführt (T soll mindestens 15 cm in das Kühlgemisch eintauchen) und D_1 geöffnet. Dadurch wird der bei F kondensierte Wasserdampf in die Kühlfalle ausgetrieben, wo er erneut einfriert. Man erhitzt F kurze Zeit mit einer Brennerflamme, öffnet D_3 für 30 sec, um die aus der Ampulle in Freiheit gesetzte Luft abzusaugen, schließt dann sämtliche Hähne und entfernt das Kühlgemisch. Nachdem sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hat, wird der Dampfdruck am Manometer abgelesen. Der Wassergehalt der Probe ergibt sich dann aus folgender Beziehung:

$$\%\ H_2O = (18{,}02 \cdot 273 \cdot VhD \cdot 100)/[22{,}4 \cdot (273 + t) \cdot 76 \cdot 13{,}6 \cdot E].$$

Dabei ist V das Volumen des Gefäßsystems zwischen D_2 und D_3 (es soll für eine Einwaage von 15 g Zucker etwa 300 ml betragen), h die Manometerablesung (in cm), D die Dichte der Sperrflüssigkeit im Manometer, t die umgebende Temperatur und E die Einwaage. Für die durch den Dampfdruck erzeugte Volumenänderung im Gefäßsystem sowie die in der Ampulle enthaltene Luftfeuchtigkeit muß eine Korrektur durchgeführt werden. Das beschriebene Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung der Außenfeuchtigkeit von Zuckerproben. Der Fehler der Methode liegt unter 1%.

[1] Analyst **83**, 143—149 (1958). Tate & Lyle Res. Lab., Keston, Kent (England). K. Machner

S. D. Gardiner und H. J. Keyte[1] bestimmen den *Gesamtwassergehalt in raffinierten Zuckern* durch Adsorption von wasserfreiem Kobalt(II)-bromid an die fein gemahlene Zuckerprobe. Dabei muß unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden. — *Ausführung.* 30 ± 0,5 g der Zuckerprobe werden in den Mahlkolben der Apparatur (Abb. 2) eingebracht (A enthält 6 rostfreie, polierte Stahlkugeln), mit Hilfe der Pipettierkolben D, die seitlich an den Filteraufsatz B angeschlossen werden können, mit 20 ml Chloroform und 12,5 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff versetzt und unter Verwendung der Stahlkugeln (⌀ 1,9 cm) bis auf eine spezifische Oberfläche von 3500 cm²/g gemahlen, was dadurch erreicht wird, daß man die Apparatur auf 2 Gummiwalzen 30 min ± 10 sec mit 160 U/min um ihre Längsachse rotieren läßt. Anschließend werden 20 ml einer Kobalt(II)-bromidlösung hinzugefügt, die 150 mg des wasserfreien Reagenses enthalten (wasserfreies $CoBr_2$ wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Chloroform gelöst, die Lösung unter trockener Luft aufbewahrt; ihre Konzentration muß alle paar Tage kontrolliert werden). Man läßt die Apparatur erneut 10 min ± 10 sec rotieren, filtriert danach sofort unter Druck (trockene Druckluft, 0,15—0,3 kg/cm²) durch die Glasfilterplatte in den Kolbenaufsatz C (dazu wird die Apparatur umgedreht) und bestimmt anschließend in einem aliquoten Teil (10 ml) des Filtrats den $CoBr_2$-Gehalt, indem man das Lösungsmittel verdampft und den Rückstand bei 105° ± 1° C bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Das an den Zucker adsorbierte $CoBr_2$ erhält man (bei einem Lösungsvolumen von 52,5 ml) nach der Gleichung: mg $CoBr_2$ = 150 — (Auswaage · 52,5/10). An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve werden jeweils 30 ± 0,5 g der feingemahlenen (siehe oben) und 2 Std bei 105° ± 1° C getrockneten Zuckerprobe in die trockene Apparatur eingebracht. Man läßt abkühlen, versetzt mit wechselnden Mengen

(5—20 ml) einer Chloroformlösung, die 1 mg H_2O/ml enthält und verfährt weiter wie oben beschrieben. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. — Zur Bestimmung der Oberflächenfeuchtigkeit wird eine vereinfachte Methode empfohlen. Man extrahiert das Wasser aus der gemahlenen Zuckerprobe mit Chloroform und behandelt einen aliquoten Teil der erhaltenen Chloroformlösung unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Kobalt(II)-bromidlösung (dabei wird das Wasser als eine Kobalthydratverbindung gefällt). Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. — Außerdem haben Verff. die sonst üblichen Trocknungsmethoden zur Wasserbestimmung in Zuckern überprüft und weisen darauf hin, daß die angegebenen Abkühlungszeiten unzureichend sind.

[1] Analyst **83**, 150—155 (1958). Tate & Lyle Res. Lab., Keston, Kent (England).

K. Machner

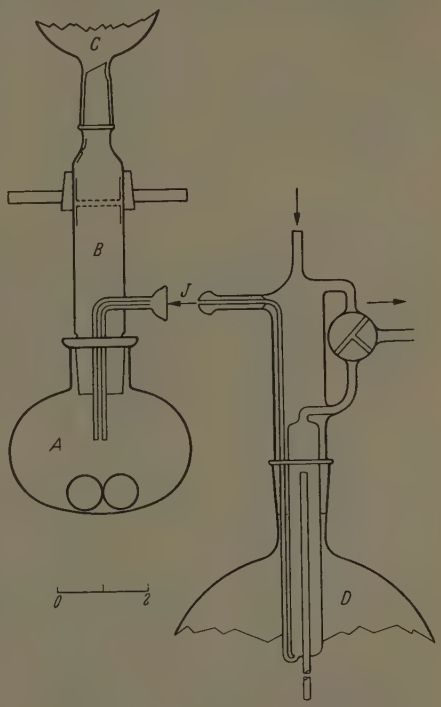

Abb. 2. Apparatur zur Bestimmung von Wasser in raffinierten Zuckern nach Gardiner u. Keyte

Vitamine. *Thiamin (T) und seine Phosphorsäureester (Monoester TMP, Diester TDP* und *Triester TTP)* werden in *handelsüblichen Vitamin B_1- und in pharmazeutischen Spezialpräparaten sowie in Carboxylase* von A. Segre, C. Ciriello und M. Reviglio[1] wie folgt bestimmt: Man löst etwa 100 mg (G mg) zu genau 10 ml in dest. Wasser und unterwirft 0,015 ml dieser Lösung der Papierelektrophorese gemäß den Vorschriften von D. Siliprandi u. N. Siliprandi[2]. Der Papierstreifen wird bei etwa 80° C getrocknet, die einzelnen Flecken werden unter einer UV-Lampe (etwa 2600 Å) identifiziert und ausgeschnitten. Jeder Abschnitt wird gesondert enzymatisch hydrolysiert, wozu man ihn in 15—20 feine Streifchen zerschneidet und in einem Reagensglas mit 5,5 ml etwa 0,1 n Schwefelsäure, 0,5 ml 2 m Natriumacetatlösung und 50 mg Takadiastase (Parke, Davis) versetzt. Man beläßt bei 45° C über Nacht und verdünnt den Inhalt jedes Reagensglases genau zum Volumen V ml, so daß die T-Konzentration angenähert 0,001 mg/ml beträgt. Zur fluorimetrischen Bestimmung pipettiert man 2 ml dieser Lösung in einen 50 ml-Scheidetrichter und versetzt nacheinander mit 3 ml einer Lösung von 8,5 ml konz. Salzsäure in 1 l 25%iger Kaliumchloridlösung, 3 ml Oxydationsreagens (1 ml einer 1%igen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ + 24 ml 3,5 n Natronlauge), nach 2 min mit 13 ml Isobutanol und rührt 2 min lang. Hierauf trennt man die wäßrige von der isobutanolischen Schicht,

versetzt diese mit etwa 2 g wasserfreiem Natriumsulfat und zentrifugiert. Man mißt die Fluorescenz dieser Lösung in einem Fluorimeter im Strahlenbereich eines Corning-Filters Nr. 5970 im Vergleich zu 2 ml einer Vitamin B_1-Standardlösung (100 mg des im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Hydrochlorids in 1 l gelöst, hiervon 10 ml auf 1000 ml mit destilliertem Wasser verdünnt), die in gleicher Weise behandelt worden sind. Aus den für die einzelnen Verbindungen gewonnenen Meßwerten A_T, A_{TMP}, A_{TDP}, A_{TTP} und A_{B1} für die Vitamin B_1-Standardlösung, sind die Prozentgehalte einfach zu berechnen: $T^0/_0 = A_T \cdot V.48{,}49/A_{B1} \cdot G$; $TMP^0/_0 = A_{TMP} \cdot V.68{,}25/A_{B1} \cdot G$; $TDP^0/_0 = A_{TDP} \cdot V.84{,}06/A_{B1} \cdot G$; $TTP^0/_0 = A_{TTP} \cdot V.\ 99{,}87/A_{B1} \cdot G$.

[1] Gazz. chim. ital. **87**, 1199—1202 (1957). Farmochimica Cutolo-Calosi S.p.A. Neapel (Italien). — [2] Riv. Ist. Sieroterap. Ital. **29**, 361 (1954); Biochim. biophysica Acta **14**, 52 (1954); vgl. diese Z. **143**, 381 (1954). H. Freytag

Zur chromatographischen Trennung von Thiaminphosphaten an Ionenaustauschern berichten Suzuoki-Ziro, M. Yoneda und M. Hori[1], daß die von D. Siliprandi und N. Siliprandi[2] angegebene Methode der Trennung von Thiamin und dessen Mono-, Di- und Triphosphaten an dem schwachen Kationenaustauscher Amberlite XE-64 für die Trennung der jenigen Phosphate nicht ausreicht, die saurer sind als die Triphosphate. Durch Verwendung eines starken Kationenaustauschers, z. B. Dowex 1, X-2 oder X-10 (in Formiatform, 200 bis 400 mesh) und einer Lösung von Ammoniumformiat steigender Konzentration als Elutionsmittel läßt sich aus einem künstlichen Gemisch auch Tetra- und Pentaphosphat abtrennen.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 783—786 (1957). Takeda Pharmac. Ind., Osaka (Japan). — [2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **14**, 52 (1954); vgl. diese Z. **143**, 381 (1954). L. Acker

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der relativen Reinheit von Vitamin B_{12} (Cyanocobalamin) in pharmazeutischen Präparaten berichten C. F. Bruening, W. L. Hall und O. L. Kline[1]. Die spektrophotometrische Methode der US-Pharmacopœia XV, die auf der Bestimmung der Absorption bei 361 mμ beruht, differenziert nicht zwischen den biologisch aktiven Cobalaminen und den inaktiven roten Pigmenten. Deshalb ist eine spezifische Methode unter Verwendung radioaktiv markierten Cobalamins entwickelt worden[2]. Als Reinheitsindex wird das Verhältnis der Werte aus der Indicatorenmethode und der spektrophotometrischen Methode bezeichnet. Auf der Beobachtung, daß weniger reine Produkte eine starke Absorption bei niedrigen Wellenlängen zeigen, ist eine Methode ausgearbeitet, die einen Anhaltspunkt für die relative Reinheit aus dem Verhältnis der Extinktionen bei 341 und 376 mμ liefert. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Probe wird in so viel Wasser gelöst oder mit so viel Wasser verdünnt, daß eine Endkonzentration von 40 μg/ml resultiert. Man mißt die Extinktionen bei 341, 361 und 376 mμ spektrophotometrisch in 1 cm-Quarzküvetten mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, mit Wolframlampe und Corex-Filter. Man bildet das Verhältnis der Extinktionen bei 341 und 376 mμ. Die absoluten Werte für $E_{1\,cm}^{1\%}$ bei 341 und 376 mμ werden berechnet unter der Annahme, daß $E_{1\,cm}^{1\%}$ bei 361 mμ = 207. Wenn möglich, soll eine Bezugslösung von reinem Cyanocobalamin in einer Konzentration von etwa 40 μg/ml verwendet werden. Lösungen von kristallisiertem Cyanocobalamin liefern Werte für $E_{1\,cm}^{1\%}$ bei 341, bzw. 376 mμ von 80,4 bzw. 80,9. Das durchschnittliche Verhältnis der beiden Extinktionen ist 0,990 und übersteigt nicht 0,998. Eine Überschreitung des Wertes von 1,0 wird

bereits als Verunreinigung angesehen. Das Verfahren ist geeignet für pharmazeutische Präparate, die Cyanocobalamin für Injektionszwecke enthalten.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 15—20 (1958). Div. Nutrition, Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). — [2] Bruening, C. F., J. D. Neuss, P. Numeroff u. O. L. Kline: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 66 (1957). L. Acker

Eine Übersicht über die Bestimmungsmethoden von L-Ascorbinsäure gibt V. Šanda[1] an Hand der Literatur (87 Hinweise). Es werden die oxydimetrischen, colorimetrischen, spektrographischen, polarographischen und chromatographischen Methoden behandelt, außerdem die Bestimmungsmethoden von Dehydroascorbinsäure und von Ascorbigen (gebundene Form der Ascorbinsäure).

[1] Českoslov. Farmac. **7**, 28—32 (1958) [Tschechisch]. Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Mesulfan (Methylsulfon-N-trichlormethylsulfenyl-4-chloranilid) an Früchten, die mit diesem Fungicid behandelt worden sind, spalten H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol[1] durch Kochen mit Schwefelsäure p-Chloranilin ab, das nach Wasserdampfdestillation durch Diazotierung und Kupplung nachgewiesen und colorimetrisch bestimmt werden kann. — *Arbeitsweise.* 100 g Früchte werden in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff 1 Std tüchtig geschüttelt. 25 ml des Extraktes werden zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 5 ml Schwefelsäure (1 + 1) mindestens 1 Std gekocht. Nach dem Abkühlen werden 10 ml Wasser und 15 ml 8 n Natronlauge zugesetzt. Man destilliert mit Wasserdampf und fängt etwa 30 ml Destillat in einem Meßkolben von 50 ml Inhalt auf, der 5 ml Alkohol enthält und in Eiswasser gekühlt wird. Dazu werden 2 ml 4 n Salzsäure, 1 ml 0,25%ige Natriumnitritlösung, nach 10 min 1 ml 2,5%ige, wäßrige Ammoniumsulfamatlösung und nach nochmals 10 min 1 ml einer täglich frisch zu bereitenden, wäßrigen 1%igen N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung gegeben. Man füllt mit Alkohol auf und bestimmt nach 15 min die Extinktion bei 560 mμ in 1 cm-Küvetten. — Die Methode ist nicht ganz spezifisch. Isopropylphenylcarbaminat und seine Cl-Verbindung, die als Antikeimmittel Anwendung finden, geben ebenfalls eine Färbung. Sie lassen sich aber von Mesulfan durch ihre Farbreaktion mit Hypochlorit unterscheiden, die Mesulfan nicht gibt.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 215—217 (1958). Keuringsdienst van Waren, Amsterdam (Holland). Margot Zimmermann

Zum Farbstoffnachweis in Backwaren beschreibt H. Thiel[1] folgenden *Arbeitsgang:* Etwa 20 g zerkleinertes Gebäck werden mit Petroläther entfettet. (Die Fettlösung wird gesondert auf fettlösliche Farbstoffe untersucht). Das Gebäck wird vom Lösungsmittel befreit und mit etwa 150 ml kaltem Wasser, das mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch gemacht worden ist, angeschüttelt. Der Auszug, der noch alkalisch reagieren soll, wird nach ausreichender Einwirkung abgeschleudert und mit dialysierter verd. Eisenoxychloridlösung (1 + 3) aus einer Bürette in schneller Tropfenfolge versetzt. Bis die nach einigem Stehen zwischen den Flocken sichtbare Lösung klar ist, werden etwa 80 ml benötigt. Ein Überschuß ist empfehlenswert. In Ausnahmefällen tritt die Flockung erst nach Stehen über Nacht auf. Aus der filtrierten, blanken Lösung wird wie üblich ausgefärbt. Es empfiehlt sich, soviel Wolle zu verwenden, daß hiervon eine ausreichende Farbmenge mit 1%igem Ammoniak abgelöst und nach dem Eindampfen für die Chromatographie verwendet werden kann. Das Chromatogramm wird in üblicher Weise mit dem Citrat-Ammoniak-Fließmittel entwickelt. Farbstoffe mit im alkalischen Bereich

wenig unterschiedlichen R_f-Werten zeigen oft in einem zweiten Chromatogramm mit einem sauren Fließmittel (3 n Salzsäure — Methanol, 1 + 2) deutlichere Unterschiede.

[1] Mitt. Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **12**, 41—42 (1958). MARGOT ZIMMERMANN

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die röntgenographische Mineralanalyse der Bauxite ist nach H. GINSBERG und K. WEFERS[1] zum qualitativen Nachweis der wesentlichen Bestandteile eines Bauxits *(Hydrargillit, Böhmit, Diaspor, Kaolinit)* gut geeignet. Es ist jedoch nicht möglich, auf röntgenographische Weise quantitative Aussagen über die Zusammensetzung eines Bauxits zu machen, der mehrere Komponenten nebeneinander enthält. Die Eichkurven, die auf Grund der linearen Abhängigkeit zwischen Konzentration und Intensität der Röntgeninterferenzen innerhalb gewisser Grenzen aufgestellt werden können, sind nicht allgemein gültig, d. h. sie sind nicht brauchbar für Proben zwar gleicher Zusammensetzung, aber anderer Herkunft.

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **10**, 499—503 (1957). Vereinigte Aluminium-Werke AG., Vereinigte Leichtmetallwerke GmbH, Bonn. MARGOT ZIMMERMANN

Natrium und Kalium in Mineralien bestimmen N. S. POLUEKTOV, M. P. NIKONOVA und R. A. VITKUN[1] flammenphotometrisch. Untersuchungen über den Einfluß von Begleitelementen auf die Intensität der Kalium- bzw. Natriumlinie, sowohl in der Leuchtgas als auch in der Acetylenflamme, haben ergeben, daß eine Bestimmung der beiden Metalle nebeneinander bei Gehalten von 0,4—8,0% mit einer Genauigkeit von 3% möglich ist, wenn nach folgender *Vorschrift* gearbeitet wird: In einem Platintiegel werden genau 100,0 mg der Probe mit 5 ml Flußsäure und 1 ml Schwefelsäure (1 : 1) unter Erwärmen gelöst und dann fast bis zur Trockne eingeengt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 5 ml 5 n Salzsäure und 5—10 ml Wasser und erwärmt vorsichtig bis zur Lösung der Salze. Dann füllt man auf 100 ml auf und bestimmt mit dem Flammenphotometer in der Leuchtgasflamme nacheinander beide Elemente bei 589—590 mμ (Na) bzw. 766—770 mμ (K) und vergleicht die Linienintensitäten mit denen zweier Vergleichslösungen, deren Konzentrationen oberhalb und unterhalb der zu bestimmenden Natrium- bzw. Kaliumkonzentration liegen. Beim Arbeiten mit dem Acetylenbrenner müssen zwei Lösungen angesetzt werden: eine zur Natriumbestimmung (wie oben) und eine zur Kaliumbestimmung. Letztere wird durch Zugabe von 10%iger Natriumchloridlösung auf einen Gehalt von 2 mg Na/ml gebracht und dann zur Bestimmung des Kaliums eingesetzt. Die Formen der Eichkurven und die Beeinflussung der Intensität der Kaliumlinie durch gleichzeitig anwesendes Natrium erklären Verff. durch Ionisation der Elemente in der Brennerflamme.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 48—55 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. Ukr., Odessa (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die Bestimmung von Natrium in Aluminiumoxyden kann nach eingehenden Untersuchungen von L. BRAICOVICH und M. F. LANDI[1] mit guter Genauigkeit flammenphotometrisch erfolgen. Zur *Durchführung* wird 1,25 g trocknes, feingepulvertes Al_2O_3 mit 1,4 g Li_2CO_3 und 1,75 g B_2O_3 im Platintiegel bei 1150° C aufgeschlossen. Der Aufschluß ist nach 90 min beendet. Der Schmelzkuchen wird in

heißem Wasser und 12,5 ml konz. Salzsäure (D 1,19) gelöst und in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Eine gleichartig behandelte Blindprobe dient als Nullpunkt der Eichkurven und der Proben. Die Gesamtdauer der Analysen beträgt 3 Std 15 min. Der Vorteil des Verfahrens beruht auf der Anwesenheit von Lithium, das als spektrochemischer Puffer den Einfluß dritter Partner korrigiert. Die mitgeteilten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dem Triacetatverfahren. Ferner enthält die Arbeit eingehende Untersuchungen über den Einfluß von Salzsäure, Calcium, Aluminium und Borsäure. Nur Borsäure vermindert in größeren Konzentrationen die Natriumemission; die Störung ist unter den gegebenen Bedingungen zu vernachlässigen. Die Messungen werden mit dem Beckman-DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz durchgeführt.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 51—61 (1957). Soc. Montecatini, Mailand, Werk Porto Marghera (Italien). H. Specker

Die gleichzeitige thermogravimetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Dolomit ergibt nach T. und J. Dupuis[1] bessere Werte, als die komplexometrische Titration. Die beiden Metalle werden aus der salzsauren Lösung des Dolomits mit dem Reagens von Schaffgotsch als $CaCO_3$ bzw. $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$ gefällt. Das Magnesiumdoppelsalz wird bei 500° C vollständig zu MgO zersetzt, während $CaCO_3$ bis 600° C stabil ist. Bei der Analyse wird das Gewicht zwischen 500° und 600° C (MgO + $CaCO_3 = p_1$) und zwischen 850° und 950° C ermittelt (MgO + CaO = p_2). Das Gewicht an CaO ergibt sich dann nach der Gleichung $P_{CaO} = (p_1 - p_2) \cdot 1{,}272$, das an MgO aus $P_{MgO} = p_2 - P_{CaO}$. Der relative Fehler beträgt 0,2—1%. — *Ausführung.* 1 g des feingepulverten Dolomits löst man in Salzsäure, dampft ein, nimmt mit Salzsäure (1 : 1) wieder auf, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben und wäscht mit 8 n Salzsäure. 10 ml der Lösung versetzt man in einem graduierten Scheidetrichter mit 50 ml 8 n Salzsäure, die mit Äther gesättigt ist, füllt mit Äther, der mit konz. Salzsäure gesättigt ist, auf 100 ml auf und schüttelt das Eisen aus. Je nach der Menge an Eisen muß diese Operation einmal oder mehrere Male wiederholt werden. Aluminium wird in gleicher Weise mit Acetylaceton extrahiert. Die wäßrige Phase dampft man zur Trockne ein, nimmt mit 10 ml Wasser auf, fällt mit 20 ml Schaffgotsch-Reagens (Mischung aus 80 ml H_2O, 18 ml konz. Ammoniak und 90 ml Alkohol, mit Ammoniumcarbonat gesättigt), filtriert nach dem Absitzen in einen Porzellanfiltertiegel und wäscht mit der Fällungslösung. Den lufttrockenen Tiegel erhitzt man mit einer Temperatursteigerung von 300° C/Std bis zur Gewichtskonstanz auf 520—550° C und anschließend ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz auf 950° C.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 186—196. Lab. Rech. microanal. E.N.S.C.P und Inst. Nat. Agron. Paris. G. Denk

Die komplexometrische Bestimmung von Zink in Zinkerzen führen S. Atō, M. Tanabashi und I. Watanabe[1] nach folgender *Vorschrift* durch: Nach dem Lösen des Erzes in Salz- und Salpetersäure werden die Kupfer- und die Zinngruppe mit H_2S abgetrennt. Das Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure oder einer Pufferlösung aus Monochloressigsäure und ihrem Natriumsalz auf den p_H-Wert 2,4 gebracht und mit H_2S gesättigt. Der Zinksulfidniederschlag wird in Salzsäure gelöst; falls Nickel und Kobalt anwesend sind, behandelt man die Lösung mit Natriumperoxyd und Natronlauge. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und das Zink mit ÄDTA-Lösung titriert.

[1] Rep. Sci. Res. Inst. **33**, 24—33 (1956); durch Abstracts from Rep. Sci. Res. Inst. **27**, 3 (1957). Margot Zimmermann

Spektrometrische Galliumbestimmung in Gesteinen und Mineralien. Nach F. Culkin und J. P. Riley[1] kann die Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode von H. Onishi und E. B. Sandell[2] um das Dreifache gesteigert werden, wenn man an Stelle des von diesen Autoren benutzten Benzols ein Gemisch von Chlorbenzol mit 25% Tetrachlorkohlenstoff bei der Extraktion des Rhodamin B-Chlorogallatkomplexes verwendet. Der Komplex wird aus 6,5 n salzsaurer Lösung quantitativ extrahiert. Zusatz von Titan(III)-chlorid drückt den Reagentienblindwert herab. — *Ausführung.* 0,1—0,5 g feingeriebene silicatische Mineralien werden mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 15 ml 40%iger Flußsäure im Platintiegel auf dem Wasserbad aufgeschlossen und danach bis zum Rauchen erhitzt. Der Rückstand wird im 50 ml 6,5 n Salzsäure gelöst. — Von sulfidischen Mineralien wird 1 g mit 3 ml Brom und einem Gemisch von konz. Salpeter- und Salzsäure im Verhältnis (1 + 1) gelöst und der Rückstand nochmals mit 5 ml konz. Salzsäure zur Trockne gedampft. Bei Anwesenheit von Arsen und Antimon müssen diese durch Eindampfen mit 5 ml 47%iger Bromwasserstoffsäure verflüchtigt werden, dann wird wiederum mit 50 ml 6,5 n Salzsäure aufgenommen. — Oxydische Erze (0,1 bis 1 g Einwaage) schmelzt man mit der 10fachen Menge von Kaliumhydrogensulfat und löst die Schmelze in 50 ml 6,5 n Salzsäure. — Carbonate werden in verd. Salzsäure gelöst, filtriert, der Säuregrad wird dann auf 6,5 n gebracht. Blindproben werden immer in der gleichen Weise daneben mit angesetzt. — Man versetzt die salzsaure Lösung im 250 ml-Scheidetrichter mit 5 ml 15%iger Titan(III)-chloridlösung, extrahiert zweimal mit der volumenmäßig gleichen Menge Diisopropyläther und dampft die vereinigten Extrakte zur Trockne. Der Rückstand wird bei 70—80° C mit 5 ml 6,5 n Salzsäure aufgenommen, die 1% Titan(III)-chlorid enthält, und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter mit 8 ml Chlorbenzol-Tetrachlorkohlenstoffgemisch und 0,5 ml 0,5%iger wäßriger Rhodaminlösung 10 min geschüttelt. Die organische Phase wird über ein Glaswollebausch in einen 10 ml-Meßkolben abgelassen, der 1 ml Äthanol enthält. Die wäßrige Phase wird mit 1 ml Extraktionsgemisch nachgewaschen und dann damit der Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt gegen den Blindansatz bei 562 nm in 10 mm-Schichtdicke. Die Einmeßkurve wird mit Gallium-Testlösung (von 0—10 μg) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt das Lambert-Beersche Gesetz. Der Einfluß der Störelemente As^{3+}, Sb^{5+}, Tl^{3+}, Fe^{3+}, Au^{3+} wird durch die Wahl der Arbeitsbedingungen ausgeschaltet. Geologische Standardproben ergaben Galliumgehalte von 21,3 bzw. 21,5 ppm mit einer Streuung von + 1,3 bzw. $\pm$ 1,9%.

[1] Analyst **83**, 208—212 (1958). Univ. Liverpool (England). — [2] Anal. chim. Acta **13**, 159 (1955); vgl. diese Z. **151**, 377 (1956). H. Pohl

Eine Methode zur Abtrennung und titrimetrischen Bestimmung von Thorium in Monaziten teilen S. Hara und S. Kitahara[1] mit. — *Arbeitsweise.* Das Erz wird in Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Oxalsäure und Salpetersäure versetzt, bis sie 2%ig bzw. 3 n daran ist. Dann fügt man bis zu einer Konzentration von 8% Natriumjodat hinzu und kühlt. Der Thoriumjodatniederschlag wird in verd. Salpetersäure gelöst, Oxalsäurespuren werden mit Kaliumpermanganat entfernt und anhaftendes Natriumjodat und der Überschuß an Kaliumpermanganat mit Hydroxylaminhydrochlorid zersetzt. Danach kann das Thorium ohne Störung mit ÄDTA-Lösung gegen Brenzcatechinviolett als Indicator titriert werden. Seltene Erden und Zirkonium stören jedes für sich nicht. Störungen durch Fe^{3+}, Al^{3+}, PO_4^{3-} und SO_4^{2-} können durch Umfällung des Thoriumjodats ausgeschaltet werden. Titan wird vorher mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Verff. stellen fest, daß Alizarin S als Indicator nicht brauchbar ist.

[1] Rep. Sci. Res. Inst. **33**, 343—349 (1957); durch Abstracts from Rep. Sci. Res. Inst. **27**, 18 (1957). Margot Zimmermann

Über die Anwendung radiometrischer Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Uran, Thorium, Radium und Kalium nebeneinander in *sauren Eruptivgesteinen* berichten A. S. SERDJUKOVA und JU. T. KAPITANOV[1]. Verff. messen jeweils die Intensität der α-, β-, γ- und der „diskriminierten" γ-Strahlung der gesamten Probe und gelangen so zu einem System von vier Gleichungen mit vier Unbekannten, welches sie mit Hilfe der Determinantenrechnung in bekannter Weise auflösen. (Voraussetzung ist allerdings, daß keine weiteren radioaktiven Komponenten in der Probe vorhanden sind.) Verff. untersuchen Testgemische mit $6 \cdot 10^{-4}$ % Uran, $18 \cdot 10^{-4}$ % Thorium, $2 \cdot 10^{-10}$ % Radium und 9% Kalium (jeweils eine Zehnerpotenz niedriger als im Eldjuta-Granit) und erhalten befriedigende Werte. Die erfolgreiche Anwendung der Methode hängt vor allem von der Wahl geeigneter Testgemische und von der Erfassung aller Störeinflüsse ab.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 88—94 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss., Moskau. H. WUNDERLICH

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Phosphat in Urankonzentraten und -lösungen läßt sich nach K. F. SPOREK[1] durch Fällung mit einer Magnesiumsalzlösung bekannten Gehalts erreichen. Im Filtrat des Ammoniummagnesiumphosphats wird das überschüssige Magnesium mit ÄDTA zurücktitriert. Das Phosphat muß vorher abgetrennt werden, was entweder mit einem Ionenaustauscher oder durch Fällung mit Ammoniummolybdat geschehen kann. Arsen wird als Tribromid abdestilliert. — *Ausführung.* Die Probe mit 100—200 mg P_2O_5 versetzt man mit 20 ml konz. Bromwasserstoffsäure, engt auf etwa 5 ml ein, vertreibt im Rückstand das Brom durch Erhitzen mit 20 ml konz. Salpetersäure und dampft zur Sirupkonsistenz ein. Dann verdünnt man auf 100 ml, filtriert und kann nun das Filtrat durch einen Ionenaustauscher geben. Man wäscht mit Wasser bis das Eluat gegen Methylorange neutral reagiert und gibt 25 ml konz. Ammoniak dazu. — Oder man versetzt die von As befreite Lösung mit 15 g NH_4NO_3 und 5 ml Salpetersäure und fällt bei 50° C mit 15 ml gesättigter Ammoniummolybdatlösung. Nach 15 min filtriert man und wäscht mit Ammoniumnitratlösung, bis das Filtrat von störenden Kationen frei ist (Prüfung gegen Eriochromschwarz T). Den Rückstand löst man in 25 ml Ammoniak (1 : 1) und verdünnt auf 150 ml. — Zur Phosphatlösung gibt man 1 g Indicatormischung (Eriochromschwarz T : NH_4Cl = 1 : 1000), läßt Magnesiamixtur (siehe unten) zufließen, bis der Indicator nach Rosa umschlägt und noch weitere 0,5 ml, filtriert nach 5 min, wäscht den Niederschlag mit Ammoniak (1 : 10) und titriert im Filtrat das überschüssige Magnesium mit 0,1 m ÄDTA-Lösung, die gegen Magnesiamixtur eingestellt worden ist. — Zur Darstellung der Magnesiamixtur löst man 4,864 g oxydfreies Magnesium in 750 ml H_2O und 40 ml konz. Salzsäure, gibt 40 g NH_4Cl und 20 ml konz. Ammoniak hinzu und verdünnt zum Liter; 1 ml entspricht 0,0142 g P_2O_5.

[1] Chemist-Analyst **47**, 12—13 (1958). Eldorado Mining & Refining Ltd., Ottawa (Canada). G. DENK

Für die Chrombestimmung in Erzen und Zwischenprodukten ihrer Verarbeitung empfehlen J. PRŮŠA und E. SKOKAN[1] ein polarographisches Bestimmungsverfahren, das von keinem der üblicherweise in den Untersuchungsmaterialien vorhandenen Elemente gestört wird. Man nimmt die gut entwickelte Reduktionsstufe von Chromat ($E_{1/2} = -0{,}89$ V, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) in einem Medium auf, das optimal aus 0,1 bis 0,3 m Natronlauge und 0,1 m Phenyliminodiessigsäure (PDE) besteht und außerdem Natriumchlorid enthält. Die Stufenhöhe ist von der Chromkonzentration linear abhängig. Beim Aufschluß der zu untersuchenden Probe mit Natriumperoxyd bleiben Cu und Bi im unlöslichen Rückstand und stören daher die weitere Bestimmung nicht. Cu-Spuren, die in stärker

alkalischer Lösung ins Filtrat gehen könnten, lassen sich mit KCN nach dem PDE-Zusatz maskieren. PDE beseitigt den störenden Einfluß der Mehrzahl der Begleitelemente und selbst der 50fachen Überschüsse von Blei. Die NaOH-Konzentration soll in der Bleilösung 1 m nicht überschreiten. Als störendes Element verbleibt nur Thallium, wenn es in größerer Menge als Chrom vorhanden ist. Die Ergebnisse der polarographischen Cr-Bestimmung stimmen mit den maßanalytisch oder colorimetrisch erhaltenen Werten überein. Die besten Resultate ergeben sich bei Cr-Gehalten von 0,1 bis 10% Cr in 1 g Einwaage. Die Auswertung bei der Polarographie erfolgt nach der Methode der Standardzusätze. — *Ausführung.* Man mischt 0,2 bis 2 g Probe im Pyrolantiegel mit 5—7 g Natriumperoxyd, überschichtet noch mit 5—3 g Peroxyd, und erhitzt etwa 5 min zur Rotglut. Dann laugt man mit 100 bis 150 ml Wasser aus, gibt 10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu und erhitzt bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung. Nach dem Abkühlen füllt man im 250 ml-Meßkolben zur Marke auf, entnimmt einen passenden aliquoten Teil (z. B. 25 ml), füllt auf 100 ml auf, neutralisiert mit Salzsäure gegen Phenolphthalein und gibt 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml 1 m PDE-Lösung zu. Nach gutem Durchmischen läßt man 10 m Natronlauge bis gerade zur Rotfärbung von Phenolphthalein zufließen, gibt noch einen Überschuß von 1 ml 10 m NaOH-Lösung zu, ferner 1 ml 0,5%ige Gelatinelösung, füllt zur Marke auf und polarographiert von −0,6 V angefangen. Zur Auswertung entnimmt man der Aufschlußlösung aus dem 250 ml-Kolben weitere 25 ml, gibt eine bekannte Menge titrierter Chromatlösung zu und verfährt damit weiter wie angegeben.

[1] Chem. Listy **52**, 915—917 (1958) [Tschechisch]. Inst. f. Erzforsch. Prag.

A. Kurtenacker

Über die Bestimmung des isotopisch verdünnbaren Calciums im Boden mit Hilfe von ^{45}Ca berichtet G. Schilling[1]. Unter Verwendung der bekannten Isotopenverdünnungsgleichung wird für den Fall eines energiearmen β-Strahlers mit niedriger spezifischer Aktivität eine neue Gleichung abgeleitet, die die Bestimmung der isotopisch verdünnbaren Stoffmenge durch zwei bei Sättigung durchgeführte Radioaktivitätsmessungen gestattet, wenn die zugesetzte radioaktiv markierte Substanzmenge bekannt ist. Diese Gleichung lautet:

$$M_r(S_1/S_2 - 1) = M_i;$$

dabei bedeuten: M_r = zugesetzte radioaktiv markierte Ca-Menge; S_1 = bei Sättigung gemessene Impulsrate von M_r bzw. eines Teiles von M_r; S_2 = bei Sättigung gemessene Impulsrate der Ca-Menge in der Lösung bzw. eines Teiles davon; M_i = isotopisch verdünnbare Ca-Menge des Bodens. — Die *Durchführung des Verfahrens* geschieht in der Weise, daß etwa 10 g lufttrockenen Bodens mit 100 ml einer 0,03 n $CaCl_2$-Lösung, die etwa 3.5 μC ^{45}Ca enthält, zur Einstellung des Gleichgewichtes etwa 30 min geschüttelt werden. Nach dem Abzentrifugieren wird dann sowohl in 90 ml der überstehenden Lösung, als auch in 90 ml der Ausgangslösung das Calcium als Oxalat in der üblichen Weise gefällt. Die Schichtdicke der hieraus bereiteten Präparate soll mindestens 60 mg/cm^2 betragen. Getrocknet wird mit wasserfreiem Aceton und anschließend durch 1 Std Erhitzen im Trockenschrank bei 105° C. Mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres werden dann die Impulsraten S_1 bzw. S_2 der entsprechenden Präparate bestimmt und durch Einsetzen in die Gleichung die isotopisch verdünnbare Ca-Menge des Bodens gefunden. — Eine Überprüfung, ob Sättigung bei der Messung vorlag, kann dadurch erfolgen, daß bei den Parallelproben etwas verschiedene Anteile der Lösung zur Fällung herangezogen werden, was innerhalb der Fehlergrenzen keinen Einfluß auf die entsprechenden Impulsraten haben darf.

[1] Atompraxis **4**, 90—91 (1958). Univ. Jena.

H. Reuter

Für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes in Böden und Humusextrakten empfiehlt J. SARKADI[1] die Methode von SCHOLLENBERGER-TYURIN mit kleinen Abänderungen. An Stelle der früher verwendeten Kühler bewähren sich in den Hals der Erlenmeyer-Kolben eingesenkte Pilzkühler; bei der Titration des überschüssigen Kaliumdichromats wird an Stelle von Diphenylamin Ferroin als Indicator empfohlen. Um Streuungen der Werte infolge Inhomogenität der Proben zu vermeiden, wird eine spezielle Probenahme angegeben; bei der Untersuchung von Humusextrakten wird die Lösung genau neutralisiert. — *Ausführung.* 50—60 g der Bodenprobe werden in der Reibschale so lange zerkleinert, bis alles durch ein 0,25 mm-Sieb fällt. Das Pulver wird in dünner Schicht ausgebreitet, mittels eines dünnen Spatels werden von 15—20 Stellen (vom Kohlenstoffgehalt abhängig) 0,5—2 g entnommen. Die Probe wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml Zerstörungslösung versetzt (40 g Kaliumdichromat in 1 l dest. Wasser gelöst und mit 1 l konz. Schwefelsäure vermischt. Der Titer dieser etwa 0,4 n Lösung soll 0,99—1,01 betragen). Man gibt 1 Messerspitze Silbersulfat zu und kocht 5 min mit eingesenktem Kühler. Nach dem Erkalten wird die Kolbenwand mit 25 ml Wasser abgespült und das überschüssige Kaliumdichromat mit 0,2 n Mohrscher Salzlösung gemessen. Gegen Ende der Titration werden 2 Tropfen Ferroin zugegeben. Die Einwaage soll so bemessen werden, daß die Hälfte der Kaliumdichromatlösung verbraucht wird. Eine Blindprobe wird mit 1 g ausgeglühtem Boden ausgeführt. Humusextraktlösungen werden vor dem Eindampfen elektrometrisch oder gegen Bromthymolblau-Phenolphthalein (1 : 1) neutralisiert, der Trockenrückstand wird nach Zugabe von 1 g ausgeglühtem Boden wie oben behandelt.

[1] Agrokém. és talajtan **6**, 311—320 (1957) [Ungarisch]. (Mit engl. u. franz. Zus.fass.) Agrochem. Forsch. Inst., Budapest (Ungarn). J. PLANK

Über die Arsenbestimmung (< 1 ppm) in Aluminiumoxyd-Platinkatalysatoren für das Benzin-Reforming-Verfahren durch Neutronenaktivierung berichten G. F. SHIPMAN und O. I. MILNER[1]. Zur Bestrahlung dient ein Reaktor mit einem Flux von 10^{12} Neutronen/cm²/sec. *Ausführung.* Folgende Proben werden 72 Std lang bestrahlt: 1. Eine Standardprobe, die dadurch erhalten wird, daß man 1 g eines frisch aufgearbeiteten Katalysators mit 50 μg Arsen mischt. 2. Eine Probe des aufgearbeiteten Katalysators, von welchem der Standard gewonnen wurde, zur Blindwertbestimmung (braucht nur einmal zu erfolgen). 3. Eine Probe des Materials, von welchem der Arsengehalt bestimmt werden soll. Die Proben werden in vorbereitete Schmelztiegel übergeführt und zurückgewogen. Für je 1 g des Probenmaterials setzt man je 10 g Na_2O_2 zu, mischt, bedeckt mit einer Na_2O_2-Schicht, glüht 1 Std in einem Muffelofen bei 500° ± 25° C und laugt nach dem Abkühlen mit 30 ml Wasser aus. Der Niederschlag von $Al(OH)_3$ wird in einem kleinen Überschuß an Schwefelsäure (1 : 1) gelöst, die Lösung wird im 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Man bringt dann einen aliquoten Teil dieser Lösung (einer Aktivität von 10000 Impulsen/min entsprechend) in einen Destillierkolben, in dem sich 20 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml Trägerlösung (5 mg inaktives Arsen/ml) befinden. Nach Zugabe von 2 ml 47%iger Bromwasserstoffsäure wird im Stickstoffstrom (1 Blase/sec) langsam auf 120° C erhitzt, bis die Temperatur im Dampfraum wieder zu fallen beginnt. Nunmehr unterbricht man die Destillation, macht das Destillat ungefähr 7—8 n an Salzsäure, setzt 2—3 g $(NH_4)H_2PO_2$ zu, erwärmt 45 min auf dem Dampfbad und filtriert den Niederschlag von ausgefallenem Arsen über ein gewogenes Filter. Man wäscht mit Wasser, anschließend mit Alkohol, trocknet 15 min bei 105° C und wägt, um die Ausbeute an rückgewonnenem Träger zu bestimmen. Die drei gleichartig behandelten Proben werden dann mit einer Abdeckung von 66 mg/cm² Aluminium unter denselben Bedingungen mit einem

Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. (Der Al-Absorber unterdrückt die energiearme β-Strahlung [0,38 MeV] eines über ^{199}Pt entstandenen ^{199}Au-Isotops.) Die Zählraten werden schließlich durch Berücksichtigung der Nullraten korrigiert und auf gleiche Einwaagen bezogen. Der Standardwert wird mit Hilfe des bestimmten Blindwertes korrigiert und der so erhaltene Wert mit dem der unbekannten Probe ins Verhältnis gesetzt, woraus man dann den unbekannten Arsengehalt erhält. Der Fehler der Methode wird mit höchstens 10% angegeben. Eine Aktivitätsrate von 200 Impulsen/min (entsprechend 0,003 μg As) kann noch erfaßt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 210—212 (1958). Socony Mobil Oil Co., Paulsboro, N. J. (USA). H. Reuter

Eine automatische Apparatur zur Bestimmung flüchtiger Bestandteile in Kohle, Koks und Holz[1] beschreiben R. P. Hensel und S. A. Jones[2]. Die Apparatur (Abbildung und genaue Konstruktionsangaben im Original) ist so konstruiert, daß fehlerhafte Ergebnisse, die häufig durch ungleichmäßiges Erhitzen der Proben entstehen, vermieden werden. Ein mechanischer Aufzug, der von 2 Motoren angetrieben wird, läßt die Platintiegel mit den Proben in die Glühzone (950° C) von elektrisch beheizten Röhrenöfen hinab. Proben, die sehr vorsichtig erhitzt werden müssen, verbleiben erst 2 min in der Vorwärmzone, ehe sie langsam (im Verlauf von 4,5 min) in die Glühzone gesenkt werden. Mit Hilfe von 2 Zeitnehmern, die die beiden Motoren ein- und ausschalten, wird der Arbeitsgang gesteuert. Die Apparatur läuft vollautomatisch. Es können gleichzeitig 2 Bestimmungen durchgeführt werden.

[1] Amer. Soc. Testing Materials, „ASTM Standards on Coal and Coke," D 271-48, 17-19 (1954). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 402—404 (1958). Pittsburgh Consolidation Coal Co., Library, Pa (USA). K. Machner

Zur Frage der Gesamtschwefelbestimmung in Kohle und Koks nehmen R. A. Mott und H. C. Wilkinson[1] erneut Stellung und beantworten die Bemerkungen von W. Schuknecht und H. Kunz[2] über ihre früheren Arbeiten[3]. Verff. führen unter anderem an, daß ihre Aufschlußmethode[3] 99 $\pm$ 0.2% des Gesamtschwefels zu erfassen gestattet und daß die Kondensation von Schwefeldämpfen zwischen Einsatz- und Verbrennungs-Rohr durch Umwickeln dieses Teiles mit Asbestschnur einfach vermieden werden kann.

[1] Brennstoff-Chemie **39**, 118 (1958). Brit. Coke Res. Assoc., London (England). — [2] Schuknecht, W., u. H. Kunz: Brennstoffchemie **38**, 313 (1957); vgl. diese Z. **163**, 45 (1958). — [3] Mott, R. A., D. A. Ruell u. H. C. Wilkinson: Fuel **34**, 78, 87 (1955); Mott, R. A., u. H. C. Wilkinson: Brennstoff-Chem. **38**, 212 (1957); vgl. diese Z. **162**, 74 (1958). Klaus Brodersen

Über eine Bestimmungsmethode von Kohlenstoff und Wasserstoff in Koks, der sich an Krackkatalysatoren abgeschieden hat, berichten S. G. Hindin, J. K. Lee und S. W. Weller[1]. Hierzu wird die Probe in einem geschlossenen System mit einer gemessenen Menge Sauerstoff verbrannt und der Sauerstoffverbrauch, der zur Verbrennung von C bzw. H nötig war, nach getrenntem Ausfrieren der Verbrennungsprodukte durch Druckmessung bestimmt. Falls Koksrückstände von Platin enthaltenden Katalysatoren bestimmt werden sollen, wird der Katalysator vorher mit Wasserstoff vorbehandelt, um etwa vorhandene Platinoxyde zu Platin zu reduzieren. — *Apparatur.* Die *Apparatur* (vgl. Abb. 1) besteht aus dem Reaktionsgefäß (Quarz) von etwa 125 ml, an das ein Rohr mit Platinspirale angeschmolzen ist, und einer durch Hähne verschließbaren Kugel *B* von 200 ml. Die Kühlfalle *A*, die auf —78 und —195° C gekühlt werden kann, ermöglicht, die

Verbrennungsprodukte auszufrieren und mit Hilfe eines Manometers den Druck des überschüssigen Sauerstoffs zu messen. Zur Bewegung der Gase während der Verbrennung dient eine elektrische Zirkulationspumpe. Die Apparatur ist mit einer Vakuumpumpe sowie zwei Kugeln, die Sauerstoff bzw. Wasserstoff enthalten, verbunden. An diese Kugeln sind Büretten angeschmolzen, mit denen man die Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmenge vor der Überführung in die evakuierten Kugeln unter Atmosphärendruck messen kann. — *Arbeitsweise. a) Synthetische Crackkatalysatoren.* Die gewogene Probe wird in das Reaktionsgefäß gebracht und die

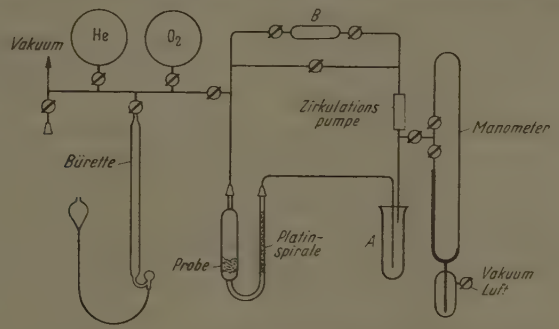

Abb. 1. Anordnung zur C- und H-Bestimmung in Koks nach HINDIN u. Mitarb.

gesamte Apparatur evakuiert. Die Kühlfalle wird auf —123° C gekühlt (n-Butylchlorid + flüssiger Stickstoff). Hierauf läßt man eine gemessene Menge Sauerstoff, die sich in der einen Kugel befindet, in die Apparatur einströmen und notiert den Druck (p_1), der etwa 300—400 mm betragen soll. Man bringt die Zirkulationspumpe in Gang und erhitzt das Reaktionsgefäß und die Platinspirale auf 750° C. Dann kühlt man die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff, wodurch Wasser und Kohlendioxyd kondensieren, und mißt den Druck des nach der Verbrennung verbliebenen Sauerstoffs (p_2). Aus der Differenz ($p_1 - p_2$) und aus dem bekannten Volumen der Apparatur läßt sich der Sauerstoffverbrauch, der zur Verbrennung von C und H nötig war, berechnen. Dann kühlt man auf —78° C, wodurch nur Wasser ausfriert, und mißt den Druck p_3, der sich aus ($p_2 + p_{CO_2}$) zusammensetzt. $p_1 - p_3$ ist ein Maß für den Sauerstoff, der mit dem Wasserstoff des Kokses reagiert hat. Da der Berechnung nur der Sauerstoffverbrauch der Verbrennung zugrunde liegt, stört Wasser, das im synthetischen Katalysator gebunden ist, nicht. — *b) Platinhaltige Reforming-Katalysatoren.* Nach Evakuieren der Apparatur läßt man Wasserstoff einströmen, erhitzt den Katalysator auf 40° C, bis keine Druckänderung mehr erfolgt (2—3 Std), evakuiert wieder und bestimmt dann C und H wie oben, erhitzt jedoch nur auf 540° C statt 750° C.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1850—1852 (1957). Houdry Process Corp. Marcus Hook, Pa. (USA). G. KAINZ

Durch eine chromatographische Zerlegung von Braunkohlenteer läßt sich nach E. LEIBNITZ, W. SCHMIDT und E. GUNDERMANN[1] eine orientierende Inhaltsangabe der Teere machen. — *Arbeitsweise.* 50 g Teer werden zur Abtrennung der asphaltartigen Substanzen mit dem zehnfachen Volumen n-Heptan bei 40° C verrührt. Man filtriert vom Rückstand und wäscht den Rückstand mehrere Male mit warmem n-Heptan nach. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Extrakt in der

10fachen Menge Petroläther (Kp 30—60°C) gelöst und zur Vortrennung auf die Säule gebracht (1200 mm lang, ⌀ 30 mm, Al_2O_3 sauer, Aktivitätsstufe III). Dann wird nacheinander mit Petroläther, Benzol, Aceton und wäßriger Pyridinlösung (1 + 1) bis zum Durchbruch der reinen Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeit von 110—120 ml/Std eluiert. Die aufgefangenen Fraktionen von je 50 ml werden eingedampft und einer Feinfraktionierung unterworfen. Dazu löst man die *Petroläther-fraktion* wieder in der sechsfachen Menge Petroläther, bringt sie auf eine 1700 mm lange mit aktiviertem Kieselgel gefüllte Säule, eluiert mit Petroläther und fängt das Eluat in 3 ml-Proben auf. Das Lösungsmittel wird abgetrieben und das Gewicht und der Brechungsindex bestimmt. Es ließen sich in der Reihenfolge des Durchbruchs Paraffine, Olefine, niedere Aromaten, höhere Aromaten nachweisen und halbquantitativ bestimmen. Die *Benzolfraktion* der Vortrennung wird in der vierfachen Menge Chloroform gelöst, auf die mit Silicagel gefüllte Säule gegeben und mit Chloroform eluiert. Es können getrennt werden: Aromaten und Schwefelverbindungen von Estern, Ketonen und Säuren. Die *Acetonfraktion* wird nach dem Eindampfen in der vierfachen Menge 3%iger acetonischer Benzollösung gelöst und auf eine Al_2O_3-Säule (Aktivitätsstufe III, 1700 mm) gebracht. Man eluiert mit demselben Gemisch bis zum Durchbruch des reinen Lösungsmittels. Dabei werden nur die Phenole eluiert. Zum Auswaschen der Basen benutzt man dann anschließend eine 20%ige acetonische Benzollösung. Die Pyridinfraktion ist nicht weiter getrennt worden. Sie enthält vermutlich Polyphenole und Harzsäuren. Das ausgearbeitete Trennverfahren ist mit Erfolg auf drei Braunkohlen-Hochtemperaturteere angewendet worden.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 87—90 (1958). Inst. org. Grundstoffchemie, Leipzig.

H. Specker

Rohbenzol. *Spektrophotometrische Bestimmung von Benzol in den höheren Fraktionen von Rohbenzol.* Die Aufnahme der UV-Adsorptionsbanden des Benzols ermöglicht nach S. Z. Šulga[1] die Gehaltsbestimmung des Benzols bei einem Gehalt von 3—5% mit einem mittleren Fehler von 10—20%. Es wird ein Spektrophotometer beschrieben, das das Adsorptionsspektrum photoelektrisch aufnimmt.

Zur quantitativen Bestimmung von Thiophen und Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol mißt O. V. Fialkovskaja[2] die Adsorptionsbanden im Ultrarot und vergleicht mit denen von Eichlösungen. Der durchschnittliche Fehler beträgt etwa 10%.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 577—579 (1957) [Russisch]. Physikal. Inst. Akad. Wiss. Ukrain. SSR. — [2] Zavodskaja Laborat. **23**, 579—581 (1957) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

W. Böhm

Carbonylverbindungen in Benzol lassen sich, wie D. A. Forss und E. A. Dunstone[1] mitteilen, mit Dinitrophenylhydrazin nachweisen. Hierzu überführt man die Carbonylverbindung in das Dinitrophenylhydrazon, bringt dieses auf eine Kolonne von Aluminiumoxyd auf und entwickelt mit Benzol. Das Hydrazon wandert abwärts, während Dinitrophenylhydrazin am Startpunkt zurückbleibt. Es können noch 0,00025% Carbonylverbindung nachgewiesen werden. — *Arbeitsweise.* Eine Trennkolonne (20×0,5 cm) wird 10 cm hoch mit Aluminiumoxyd gefüllt und 3 ml der carbonylhaltigen Benzolprobe aufgebracht. Dann löst man 0,2 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1 ml Benzol, gießt es auf die Kolonne, fügt noch 1 ml Benzol zu und entwickelt mit 3 ml Benzol. Wenn die Benzolprobe carbonylfrei ist, bleibt ein tiefroter Streifen von Dinitrophenylhydrazin am Startpunkt zurück. Wenn aber eine Spur Carbonylverbindung anwesend ist, wandert ein gelber Streifen des Hydrazons nach unten.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 127—128. Commonwealth Sci. Ind. Res. Org., Melbourne (Australien).

G. Kainz

Bei der chromatographischen Untersuchung der Verteilung einzelner einfacher Stoffe in pflanzlichen Geweben (Saccharide, Aminosäuren) kann man die umständliche Probenvorbereitung — Zerkleinern, Extrahieren — nach einem Vorschlag von R. N. GREENSHIELDS[1] dadurch umgehen, daß man die zu untersuchenden Gewebsteile auf die Startlinie des chromatographischen Papiers (Glasunterlage) legt und die Gewebsflüssigkeit mit Hilfe einer aufgelegten Glasplatte in das Papier ausdrückt. Dabei sorgt man durch gelegentliche Zwischentrocknung mit Heißluft dafür, daß die Startflecke nicht zu groß werden. Nach Entfernung der festen Gewebsreste wird in üblicher Weise chromatographiert. Verf. demonstriert diese Arbeitsweise an einem Keimling von phaseolus vulgaris. Im Chromatogramm sind Xylose, Fructose, Glucose, Saccharose, Maltose und Glucose-1-phosphat und ihre Verteilung gut zu erkennen.

[1] Nature (London) **181**, 280—281 (1958). Univ. Birmingham (England).
H. HARTKAMP

Die Mikrobestimmung von Stickstoff in Blättern führen PH. DE MONTLEAU und J. DELMAS[1] mit Neßlers Reagens auf colorimetrischem Wege durch. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Lösung der mit konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd aufgeschlossenen Probe (mit etwa 2—70 μg Ammonium-Stickstoff) gibt man in einem 20 ml-Meßkolben aus einer Bürette 0,5 ml der Reagenslösung (siehe unten) und vier Tropfen einer filtrierten Lösung von 10 g Gummi arabicum in 100 ml Wasser, füllt mit Wasser bis zum Ansatz des Halses auf, läßt 0,5 ml carbonatfreie 8 n Natronlauge zutropfen und verdünnt zur Marke. Man mischt und mißt die Extinktion nach 1 Std bei 490 mμ. Die Werte entnimmt man einer mit $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl (20 μg N/ml) aufgestellten Eichkurve. Die Analysenergebnisse sind auf wenigstens 4% genau. — Zur Darstellung von Neßlers Reagens versetzt man eine Lösung von 17,5 g KJ in 100 ml H_2O mit 60%iger $HgCl_2$-Lösung bis zum Auftreten eines roten Niederschlags und filtriert.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Ser. A, 8, 499—502 (1957). Centre de Rech. Agron. du Sud-Ouest, Pont de la Maye (Frankreich). G. DENK

Zur Bestimmung des Nitratstickstoffes in Pflanzen beschreibt H. NÕMMIK[1] eine *Isotopenverdünnungs-Analysenmethode.* Man versetzt die Probe mit einer bekannten Menge Nitrat bestimmten ^{15}N-Gehaltes, reduziert zu Stickstoffmonoxyd mit Titan(III)-chlorid und bestimmt den ^{15}N-Gehalt im NO massenspektrometrisch. 100 μg Nitrat-Stickstoff lassen sich so auf 4% genau bestimmen. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit übertrifft teilweise die der photometrischen Methoden. — *Ausführung.* 0,1—1 g des zu untersuchenden Pflanzenmaterials werden in einer 30 ml-Flasche mit 10 ml einer 0,1—0,2 mÄqu. ^{15}N enthaltenden Kaliumnitratlösung 10 min geschüttelt. In ein evakuierbares Gefäß, das aus 2 verbundenen Rundkolben besteht, füllt man 5 ml der abfiltrierten Lösung in den einen der Kolben. Der andere Rundkolben wird mit 10 ml einer Reduktionslösung (siehe unten) beschickt. Nach Evakuieren und Verschließen des Gefäßes vereinigt man die beiden Lösungen, erhitzt im Vakuum 2 min lang bis zur vollständigen Reduktion, verbindet die Öffnung des Reduktionsgefäßes mit dem Massenspektrometer, friert mit Alkohol-Trockeneismischung aus, läßt das NO in das Massenspektrometer strömen (wobei Wasserreste an Magnesiumperchlorat und Kohlensäurereste an Ascarit absorbiert werden müssen!), stellt einen NO-Druck von 10—25 mm Hg-Säule ein und mißt das Intensitätsverhältnis der Linien für die Masseneinheiten 31 und 30. Den natürlichen Gehalt an ^{15}N von 0,36 Atom-% muß man bei der Berechnung des Analysenergebnisses berücksichtigen. Werden „x“ μg ^{15}N mit „a“ Atom-% ^{15}N zugesetzt, und „b“ Atom-% ^{15}N durch die massenspektroskopische Analyse

gefunden, so berechnet sich die Zahl der μg Nitrat-Stickstoff in der Probe nach der Formel: μg Nitrat-Stickstoff $= x\,(a - b)/b$. — *Herstellung der Reduktionslösung.* Man mischt 300 ml 15%ige Titan(III)-chloridlösung mit 700 ml 5 n Schwefelsäure.

[1] Acta Agric. scand. **7**, 389—394 (1957). Nat. Agron. Exp. Station, Uppsala (Schweden). KLAUS BRODERSEN

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von radioaktivem Phosphor in Pflanzenmaterial beschreiben R. J. LEWIS und W. A. SEAY[1]. Man verascht 0,75 g des zu untersuchenden Materials in einer Pyrexglasschale von 2,5 cm ⌀ 6 Std lang bei 500° C, bringt den abgekühlten Rückstand sofort zur Radioaktivitätsbestimmung mit einem Zählrohr, löst den Rückstand in verdünnter Säure (0,5—1 n Salz- oder Salpetersäure), und bestimmt den Phosphatgehalt spektralphotometrisch. Die neue Methode bringt gegenüber den von A. J. MACKENZIE und L. A. DEAN[2] vorgeschlagenen Arbeitsweisen Gewinn an Zeit und Genauigkeit, und Ersparnis an Probenmaterial.

[1] Soil Sci. **22**, 185—186 (1958). Agr. Dep., Kentucky Univ. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **20**, 559 (1948); **22**, 489 (1950). KLAUS BRODERSEN

Bestimmung von Maleinylhydrazid-Rückständen auf Pflanzenmaterial. C. ANGLIN und J. H. MAHON[1] modifizieren die Methode von P. R. WOOD[2], indem sie auf die Vorbehandlung mit Natronlauge (Kochen bei 180° C) verzichten und das Pflanzenmaterial, mit 25 g Natriumhydroxyd, 15 g Zink im Volumen von 3 ml Wasser versetzt, einer Reduktions-Hydrolyse unterziehen und gleichzeitig das Hydrazin im Dampfstrom (2,5 ml Destillat in der Minute) bei einer Destillationstemperatur von 190° C (Fisher-Wachsbad) rasch in eine Vorlage mit 3,5 ml (wenn nötig mehr) 4%iger p-Dimethylaminobenzaldehydlösung destillieren. Dadurch wird das sonst oft auftretende Schäumen bei der Destillation verhindert und eine Zerstörung des Hydrazides bei einer Vorbehandlung mit Natronlauge vermieden. Allerdings tritt durch die Reduktions-Hydrolyse verursacht eine teilweise Zerstörung des Pflanzenmaterials ein, wodurch destillierbare Substanzen entstehen, welche mit p-Dimethylaminobenzaldehyd einen roten Farbstoff ergeben. Dieser Farbstoff absorbiert das Licht bei 500 und 455 mμ und stört damit die Colorimetrie des gelben p-Dimethylaminobenzalazins, welches das Licht ebenfalls bei 455 mμ absorbiert. Da dieses aber bei 500 mμ nicht absorbiert, kann die Absorption bei 500 mμ von der bei 455 mμ abgezogen werden. Die korrigierte Absorption ist dann direkt proportional der Mengen an Hydrazid. Das Verhältnis der Lichtabsorption bei 455 mμ und bei 500 mμ, genannt der 455/500 Faktor, ist für verschiedenes Pflanzenmaterial unterschiedlich und muß für jede Pflanzenart bestimmt werden. — Bei der Untersuchung von *Tabak* nach obiger Methode müssen die ebenfalls überdestillierten Alkaloide mit Chloroform bei p_H 4,6 extrahiert werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 177—182 (1958). Dep. Nat. Health Welfare, Ottawa, Ontario (Canada). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1879 (1953); vgl. diese Z. **145**, 462 (1955). W. GRÜTZ

Die papierchromatographische Bestimmung von Raffinose (I) bzw. Melibiose (II) in Pflanzenmaterial beschreiben A. BEVENUE und K. T. WILLIAMS[1]. — *Arbeitsweise.* Man bringt 5 μl der durch Hydrolyse mittels Invertase zu II aufgespaltenen I-Lösung auf etwa 45 × 55 cm große Stücke von Whatman Nr. 1-Papier trocknet, wiederholt, wenn die Pflanzenauszüge nur geringe I-Konzentrationen enthielten, das Auftragen der zu analysierenden Lösung und entwickelt absteigend nach einem von Verff. früher beschriebenen Verfahren[2] mit n-Propanol-Äthylacetat-Wasser (7 : 1 : 2 v/v) 18 Std bei Raumtemperatur. Dann trocknet man 30—60 min

lang an der Luft und schneidet einen etwa 10 cm breiten Streifen mit einem Chromatogramm eines II-Fleckens ab und taucht ihn in eine 1%ige Lösung von N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin in 95%igem, mit Schwefeldioxyd gesättigtem Äthanol, von der man kurz vor dem Gebrauch 50 ml mit 1 ml 85%iger Orthophosphorsäure mischt („Genochrome"-Reagens von May & Baker, Ltd, Dagenham, England). Nach 20—30 min langem Trocknen an der Luft erwärmt man das getauchte Chromatogramm 10 min lang in einem Luftbad von 85° C. Nun ermittelt man die Stärke der Reflektion der II-Flecken mit einem Photovolt-Reflektometer, Modell 501-A bei Beleuchtung mit Licht von 155 mμ und vergleicht ihre Intensität mit der von analog behandelten Standardlösungen von II.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **73**, 291—295 (1958). West. Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 969 (1953). K. Söllner

Bei der Bestimmung von Pektin in Pflanzen nach der Kolloid-Titrationsmethode von H. Terayama[1] ersetzt S. Okimasu[2] das als kationaktiven Elektrolyten verwendete, aber wegen seines verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichtes nicht ganz stöchiometrisch reagierende Poly-N-methylchitosan (Polymerisationsgrad DP etwa 20) durch N-Trimethylglycolchitosan (MGC; DP etwa 200). Diese Verbindung gewinnt man aus dem nach R. Senju und S. Okimasu[3] dargestellten Glycolchitin durch Entacetylieren mit Salzsäure und Methylieren mit Methyljodid und Natriumcarbonat durch Erhitzen im Autoklaven, Fällen mit 95%igem Äthanol, Waschen mit 90%igem Äthanol, Lösen in wenig Wasser, Dialysieren und weiteres Reinigen wie Glycolchitin. — *Pektinextraktion aus Pflanzen.* Je 1 g Pflanzenmaterial extrahiert man 3—4mal mit 50 ml Lösungsmittel, und zwar mit Wasser von 20—25° C für das freie Pektin, mit 0,5%iger Ammoniumoxalatlösung von 80—90° C oder 0,05%iger Salzsäure von 80° C für das gesamte Pektin und verdünnt die Extrakte auf 250 ml (Pektinkonzentration 0,07—0,1%). — *Kolloidtitration.* 5 ml Pektinextrakt neutralisiert man mit 0,05 n Natronlauge, macht die Lösung mit 0,2 n Natronlauge 0,1 n alkalisch, läßt zur Verseifung der Methylestergruppen 1 Std bei 30° C stehen, neutralisiert genau mit 0,1 n Salzsäure, fügt 10 ml 0,005 n MGC-Lösung und 2 Tropfen 0,1%ige Toluidinblaulösung hinzu, schüttelt einige Sekunden und titriert den MGC-Überschuß mit einer 0,0025%igen Kaliumpolyvinylsulfonatlösung (KPVS) zurück, bis der Indicator von Blau nach Purpurrot umschlägt, wobei gleichzeitig der Niederschlag grobflockig wird. Der p_H-Wert muß am Ende zwischen 6,0 und 8,0 liegen. 1 ml 0,0025 n KPVS-Lösung entspricht 0,44 mg Pektinsäure.

[1] Chem. Research (Japan) **1**, 75 (1948); **4**, 31 (1949); J. Polymer Sci. **8**, 243 (1952); Arch. Biophys. **50**, 55 (1954). — [2] Bull. agric. chem. Soc. Japan **20**, 29—35 (1956). Womens Junior College, Hiroshima (Japan). — [3] J. Agr. Chem. Soc. Japan **23**, 432, 437 (1950). F. Neumann

Zur papierchromatographischen Abtrennung und nachfolgenden photometrischen Bestimmung der Antioxydantien p-(p'-Tolylsulfonylamino)-phenyl-p-toluidin, N,N'-Di-o-tolyläthylendiamin und Hydrochinonmonobenzyläther in vulkanisiertem Kautschuk empfiehlt J. W. H. Zijp[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2] folgendes Verfahren. 1—2 g der gut zerkleinerten Kautschukprobe werden 8 Std lang im Soxleth-Extraktor mit Benzol extrahiert; der eingeengte Extrakt wird in einem 10 ml-Meßkolben mit Benzol bis zur Marke verdünnt. Von dieser Lösung trägt man mit einer 0,1 ml-Mikropipette eine definierte Menge auf die Startlinie des chromatographischen Papieres auf (vollacetyliertes Whatman-Papier Nr. 1). Danach wird aufsteigend chromatographiert, und zwar bei der Isolierung von p-(p'-Tolylsulfonylamino)-phenyl-p-toluidin bzw. von N,N'-Di-o-tolyläthylendiamin mit einer gleichteiligen Mischung von Benzol und 96%igem

Äthanol (R_f = 0,65 für beide Substanzen); Hydrochinonmonobenzyläther wird mit einem Gemisch aus Äthanol, Benzol und Wasser (4 : 1 : 1) chromatographiert (R_f = 0,44). — Zur photometrischen Bestimmung von *p-(p'-Tolylsulfonylamino)-phenyl-p-toluidin* extrahiert man den ausgeschnittenen Substanzflecken 90 min lang mit Benzol, versetzt den Extrakt nach Abkühlung in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 4%igen benzolischen Lösung von Bis-(2,4-dichlorbenzoyl-)peroxyd, füllt mit Benzol zur Marke auf und photometriert das rote Reaktionsprodukt nach 30 min gegen eine Blindlösung bei 500 mμ. — *N,N'-Di-o-tolyläthylendiamin* wird mit Äthanol extrahiert. Zum abgekühlten Extrakt gibt man in einen 25 ml-Meßkolben 0,5 ml einer frischen, 1%igen wäßrigen Lösung von diazotierter Sulfanilsäure und nach 20 min 2 ml konz. Salzsäure. Nach Auffüllen mit Äthanol photometriert man bei 530 mμ. — Der äthanolische Extrakt des *Hydrochinonmonobenzyläthers* wird durch Eindampfen oder Äthanolzusatz auf ein Gewicht von 8 g gebracht und mit zwei Anteilen von je 5 ml einer 1%igen wäßrigen Sodalösung (Dekahydrat) quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt, den man anschließend 30 min lang in einem Thermostaten auf 20° C hält. Nach Zugabe von 1 ml einer 0,2%igen Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in einem gleichteiligen Gemisch von Äthanol und 0,2 n Salzsäure schüttelt man um und läßt den Kolben weitere 10 min im Thermostaten stehen. Dann füllt man mit Äthanol zur Marke auf und mißt die Extinktion 15 min nach Reagenszugabe bei etwa 530 mμ (Engel-Colorimeter, Filter 53). Die gefundenen Gehalte stimmen mit den theoretischen Werten gut überein.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 129—132 (1958). Rubber Res. Inst. T.N.O., Delft (Niederlande). — [2] Zijp, J. W. H.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 313, 317 (1957); vgl. diese Z. **160**, 451 (1958). H. Hartkamp

Zur Bestimmung des Äthylestergehaltes in Copolymeren von Polyäthylestern mit Polymethylmethacrylaten verbinden J. Haslam, J. B. Hamilton und A. R. Jeffs[1] die Überführung der Alkoxylgruppen in die Alkyljodide nach Zeisel in der Ausführungsform von W. C. Easterbrook und J. B. Hamilton[2] mit der Ermittlung des Verhältnisses von Methyl- zu Äthyljodid durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, wobei als innere Standards Methylendichlorid (für CH_3J) und Äthylidendichlorid (für C_2H_5J) dienen. — *Ausführung.* In das Siedekölbchen des Alkoxylbestimmungsapparates füllt man 2,5 g Phenol (zum Auflösen der Analysensubstanz) und 6 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,17), in das Waschgefäß 4 ml Natriumacetatlösung (25 g/100 ml), kocht in einem Stickstoffstrom (statt CO_2) von 6 ml/min während 30 min aus, läßt abkühlen, füllt 0,500 ml reines synthet. n-Heptan (zur Absorption der Alkyljodide) in die Spiralvorlage, welche man in einem Gemisch von Kohlendioxydschnee und Methanol kühlt, gibt 20 mg Copolymereneinwaage in das Siedekölbchen und läßt 1 Std wieder im Stickstoffstrom sieden. Hierauf gibt man zum Inhalt der Vorlage 0,500 ml einer 1 Vol-% Methylendichlorid und 0,5 Vol-% Äthylidendichlorid enthaltenden n-Heptanlösung. (Wären die Chloride schon beim Sieden zugegen, so würden durch den Stickstoffstrom 5—10% davon verloren gehen; bei den Alkyljodiden ist dies nicht der Fall.) Von dem n-Heptangemisch unterwirft man 1–6 Tropfen der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie in einem handelsüblichen Gerät. Hierzu füllt man die Säule (U-Rohr von etwa 2 m Länge und 6 mm Weite) mit Celite 545, dem 30% Dinonylsebacat zugemischt sind, und arbeitet unter den folgenden Bedingungen: Säulentemperatur 75° C, Eingangsdruck 550 mm Hg, Auslaßdruck 150 mm Hg, Stickstoffstrom 3,0 l/Std, Brückenstrom 140 mA, Katharometertemperatur = Raumtemperatur. Zur Auswertung fertigt man Eichkurven an, welche die Abhängigkeit der Alkyljodidmenge (in Milligramm) vom Spitzenverhältnis Alkyljodid: Dichlorid im Chromatogramm für verschiedene Mengen von

reinem Methyl- bzw. Äthyljodid in 1 ml 0,500 Vol-% Methylen- und 0,250 Vol-% Äthylidendichlorid enthaltendem n-Heptan darstellen. — Bei Copolymeren mit geringem Äthylestergehalt stellt man am besten 2 Chromatogramme her, eines mit 1 Tropfen Absorptionsflüssigkeit für das Methyljodid, das andere mit 5—6 Tropfen für das Äthyljodid.

[1] Analyst **83**, 66—71 (1958). Imperial Chemical Industries Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England). — [2] Analyst **78**, 551 (1953); vgl. diese Z. **144**, 304 (1955).
F. Neumann

Die polarographische Bestimmung kleiner Mengen Hydrochinon in Methylmethacrylat beschreiben V. N. Dmitrijeva und V. D. Besuglyi[1]. Die Hydrochinongehalte liegen in der Größenordnung von 0,1—0,001% und werden mit einem Fehler von etwa + 5% bestimmt. — *Analysengang.* Man stellt eine Mischung aus 9 ml Methanol, 5 ml Wasser und 6 ml des zu untersuchenden Methylmethacrylats her und löst darin 0,4 g Ammoniumnitrat. 10 ml dieser Lösung gibt man in das Elektrolysiergefäß und leitet 15 min Wasserstoff durch. Man polarographiert mit einer Anfangsspannung von — 1 V(gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) bei einer Galvanometerempfindlichkeit von 1/50. Den Hydrochinongehalt entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 914—915 (1957). [Russisch]. Fabr. f. zahnärztl. Mater., Charkov.
W. Böhm

Über die Zusammensetzung bisher nicht identifizierter Säurefraktionen bei der chromatographischen Untersuchung dampfflüchtiger Säuren aus Zigarettenrauch[1-4] berichten L. D. Quin, P. Wilder jr. und M. E. Hobbs[5]. Es konnte nachgewiesen werden, daß Glycin (Aminoessigsäure) etwa 70% der bisher unbekannten Fraktion bildet. Papierchromatographische Untersuchungen der Ammoniumsalze in Äthylcellosolve-Wasser- konz. Ammoniak (80 : 15 : 5) weisen darauf hin, daß außer Glycin noch eine zweite Säure anwesend sein muß. Die papierchromatographischen Untersuchungen, die zur genauen Identifizierung der einzelnen, eluierten Komponenten notwendig sind, werden vorteilhaft mit den Natriumsalzen der Säuren ausgeführt. Die R_f-Werte von 8 solchen Salzen werden mitgeteilt für die aufsteigende Chromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1 mit dem Lösungsmittel 1-Butanol-Wasser-Propylamin [100 : 15 : 1].

[1] Block, R. J., E. L. Durrum u. G. Zweig: Paper Chromatography and Electrophoresis, S. 168, Academic Press, New York 1955. — [2] Buyske, D. A., P. Wilder jr. u. M. E. Hobbs: Analyt. Chemistry **29**, 105 (1957); vgl. diese Z. **158**, 71 (1957). — [3] Corcoran, G. B.: Analyt. Chemistry **28**, 168 (1956); vgl. diese Z. **154**, 61 (1957). — [4] Resnik, F. E., L. A. Lee u. W. A. Powell: Analyt. Chemistry **27**, 928 (1955); vgl. diese Z. **153**, 375 (1956). — [5] Analyt. Chemistry **30**, 546—547 (1958). Duke Univ., Durham, N. C. (USA).
D. Jentzsch

Zur polarographischen Bestimmung von Äthylquecksilber(II)-chlorid, die sich auch neben geringen Mengen Quecksilber(II)-chlorid durchführen läßt, empfehlen N. I. Maljugina und Z. V. Kresnjakova[1] folgendes Verfahren: 3 g Granosan (Granosan ist ein Gemenge von technischem Talk und Äthylquecksilber(II)-chlorid, C_2H_5HgCl) werden mit 25—30 ml Äthanol 10 min auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man vom Rückstand ab, wäscht einigemal mit heißem Äthanol nach und füllt nach Abkühlen auf 20° C im Meßkolben mit Äthanol bis zur Marke auf. Von dieser Lösung werden 2 ml abgenommen, mit 3 ml 0,3 n Salzsäure versetzt und nach 30 min Entlüften polarographiert. Das Halbwellenpotential liegt bei —0,4 V. Zur Auswertung wird eine

Eichkurve im Bereich von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l aufgestellt. Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen Fehler unter 10% bei einer Streuung von etwa 5%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 250—252 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatsuniv. Gorki (UdSSR). H. WUNDERLICH

Acilanfarbstoffe (saure Wollfarbstoffe der Farbenfabriken Bayer) untersucht J. KOLŠEK[1] papierchromatographisch mit dem Lösungsmittelgemisch Methanol-Amylalkohol-Benzol-Wasser (31 : 15 : 46 : 8) auf- oder absteigend auf dem Papier Nr. 202 der Fa. C. Binzer, Hatzfeld/Eder. Zur Auftrennung der einzelnen Komponenten genügen meist 1—2 cm breite Papierstreifen und als chromatographische Kammern 100 ml-Meßzylinder von etwa 20 cm Höhe. Um auch geringfügige Beimengungen noch sicher zu erkennen, empfiehlt es sich, auf 5 cm breiten Streifen die (wäßrige) Farbstofflösung am Start als Strich über die ganze Papierbreite aufzutragen. — Ob ein Farbstoff einheitlich aufgebaut ist oder ein Gemisch darstellt, kann man auch nach der Rundfiltermethode erkennen.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 35—36 (1958). Univ. Ljubljana (Jugoslawien). F. NEUMANN

Änderung und Ergänzung von „Verbandsmethoden" zur Futtermitteluntersuchung. K. NAUMANN[1] berichtet über 3 Methodenvorschriften der Futtermitteluntersuchung, welche für die dem Verband angeschlossenen Untersuchungsanstalten verbindlich sind. — *1. Methode zur Bestimmung von Rohfett* (Ätherextrakt) *in Futtermitteln:* Die Einwaage von 5 g in einer Papierhülse (Schl. & Sch. Nr. 603, 30 × 90 mm) oder Aluminiumhülse wird 2 Std bei 95° C getrocknet. Extrahiert wird im Soxhlet oder in einem Durchtropfapparat nach TWISSELMANN 6 Std lang. Der Extrakt wird nach Abdestillation des Äthers 1 Std bei 100° C getrocknet und dann gewogen. Der Analysenspielraum beträgt 0,3%. Durch die Ätherextraktion ist es in den meisten Fällen nicht möglich, das Fett aus den Futtermitteln restlos zu lösen. Die Mengen des nichtextrahierbaren Fettes beträgt bei den meisten Futtermitteln 0,5—2%, bei *Trockenhefe, Milchpulver* und *Knochenschrot* bis zu 50% des vorhandenen Fettes. Wegen Verharzungsgefahr wird *Leinkuchen* im Vakuumtrockenschrank bei 60° C vorgetrocknet. *Zuckerhaltige Futtermittel (Melassenmischfutter, Johannisbrotschrot)* müssen vor der Trocknung mit etwa 60° C warmen Wasser ausgezogen werden. — *2. Methode zur Bestimmung von Gesamtfett in Futtermitteln* nach Säureaufschluß: 5 g Einwaage werden mit 100 ml Wasser und 60 ml Salzsäure (D 1,19) nach der Vorschrift von WEILBULL-STOLDT[2] aufgeschlossen, nach Waschung mit heißem Wasser bis zur negativen Chloridreaktion bei 105° C 2—4 Std getrocknet und mit Äther 3 Std extrahiert. Der Analysenspielraum beträgt 0,3% Fett. — *3. Methode zur Bestimmung der freien Fettsäuren in Futtermitteln.* Die Bestimmung der freien Fettsäuren im Ätherextrakt erfolgt nach den DGF-Einheitsmethoden C/III 4 (1953). Zur Beurteilung des Futtermittels ist die gefundene freie Fettsäure, berechnet als Ölsäure, auf die gesamte Einwaage zu beziehen. Zur Bestimmung der flüchtigen freien Fettsäuren wird das nicht vorgetrocknete Futtermittel mit kaltem Äther extrahiert.

[1] Landwirtsch. Forsch. **10**, 273—274 (1957). Fachgr. Futtermittelunters. d. Verb. Dtsch. Landw. Unters. Anst. — [2] STOLDT, W.: Fette u. Seifen **54**, 206 (1952); vgl. diese Z. **139**, 295 (1953). W. GRÜTZ

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer in Nährlösungen, Pflanzenmaterial und Nährböden empfehlen E. SCHUURMANS und A. A. STEINER[1] die von R. I. MARTENS und R. E. GITHENS, sen.[2] angegebene Methode. Dabei wird das Kupfer

aus mineralsaurer Lösung als Dibenzyldithiocarbaminat mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und anschließend photometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* In *Nährlösungen* mit weniger als 5 μg Cu/l wird das Kupfer zunächst angereichert (bei mehr als 5 μg Cu/l ist keine Vorbehandlung erforderlich). Man versetzt 500 ml der Nährlösung in einem 1 l-Scheidetrichter mit 30 ml 18 n Schwefelsäure und 10 ml 0,01%-iger Zinkdibenzyldithiocarbaminatlösung (100 mg in 1 l Tetrachlorkohlenstoff, vor Gebrauch filtrieren), schüttelt zur Extraktion des Kupfers kräftig 1 min. läßt die organische Phase in einen 100 ml-Scheidetrichter ab, spült mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff nach, wiederholt die Extraktion noch einmal in der beschriebenen Weise und wäscht dann die wäßrige Phase mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die vereinigten Extrakte und Waschlösungen werden mit 10 ml 5 n Schwefelsäure und 1 ml 1 n $KMnO_4$-Lösung versetzt und 15 sec kräftig geschüttelt. Man läßt das Reaktionsgemisch 1 min stehen, gibt dann unter Schütteln tropfenweise 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, bis die Permanganatlösung vollständig entfärbt ist, fügt noch 5 Tropfen der $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung im Überschuß zu, schüttelt 10 sec, wartet 5 min und verdünnt dann die wäßrige Phase auf etwa 50 ml. Anschließend wird die CCl_4-Schicht möglichst vollständig abgetrennt und verworfen. — *Pflanzenmaterial.* 5 g der getrockneten und gemahlenen Probe werden in einem 250 ml-Kjeldahlkolben mit 15 ml Schwefelsäure (1:1) durchfeuchtet. Man gibt 30 ml 6 n Salpetersäure und einige Siedeperlen zu, versetzt vorsichtig mit 25 ml eines Gemisches aus Salpetersäure und Perchlorsäure (200 ml dest. Wasser werden unter Kühlen mit 100 ml konz. Salpetersäure und 200 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt), erhitzt mit kleiner Flamme bis zum Auftreten dichter Schwefelsäuredämpfe, läßt abkühlen, verdünnt mit 25 ml Wasser und erhitzt erneut bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig mit Wasser verdünnt und in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. — *Böden* (Kies, Lava, Erde usw.). *a) Gesamtkupfer.* Man schmelzt 1 g der gesiebten Probe (100 mesh) in einem Platintiegel mit 10 g Natriumcarbonat, laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, entfernt den Platintiegel, löst dann den Schmelzkuchen bei bedecktem Becher durch tropfenweise Zugabe von 40 ml konz. Salzsäure, kocht 2 min, kühlt ab, spült die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. *b) Extrahierbares Kupfer.* Man versetzt 100 g der lufttrockenen Probe in einem 200 ml-Becher mit genau 100 ml Extraktionslösung nach MORGAN (30 ml Eisessig + 100 g Natriumacetat im Liter), läßt das Reaktionsgemisch bei bedecktem Becher 1 Std oder länger stehen (dabei wird das Extraktionsgut alle 15 min mit einem Glasstab kurz umgerührt) und filtriert. — Zur *Kupferbestimmung* wird ein aliquoter Teil der vorbereiteten Lösungen mit nicht mehr als 40 μg Cu in einem 250 ml-Scheidetrichter mit 6 ml 18 n Schwefelsäure versetzt und mit dest. Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Man gibt 10,0 ml der 0,01%igen Zinkdibenzyldithiocarbaminatlösung zu, schüttelt kräftig 1 min, filtriert die organische Phase über gereinigte Absorptionswatte (die Watte wird mit verdünnter Salzsäure (1:10) 1 Std auf kochendem Wasserbad digeriert, anschließend säurefrei gewaschen und 1 Std bei 105° C getrocknet) in eine trockne 1 cm-Küvette (die ersten Anteile des Filtrats werden verworfen) und bestimmt die Extinktion der komplexen Kupferverbindung bei 435 mμ und einer Spaltbreite von 0,10 mm. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—40 μg Cu folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Das beschriebene Verfahren ist sehr zuverlässig. Fremdionen stören die Kupferbestimmung nicht.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 198—202 (1958) [Holländisch]. Proefstat. Groenten- en Fruitteelt onder Glas te Naaldwijk (Holland). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 991 (1952); vgl. diese Z. **139**, 62 (1953). K. MACHNER

Homologe quaternäre Stickstoffhalogenide mit Alkylkettenlängen von 12 bis 18 C-Atomen, wie sie als Desinfektionsmittel verwendet werden, trennen H. Holness und W. R. Stone[1] papierchromatographisch, wobei sie durch ein neues Sprühreagens Mengen bis herab zu je 0,2—0,6 μg nachweisen. Chromatographiert wird nach dem aufsteigenden Verfahren auf Whatman-Papier Nr. 1 während 7 Std in einem Thermostaten bei 30° C, wobei etwa 27 cm durchlaufen werden. Die zu prüfende Substanz löst man in 50 vol-%igem Äthanol und trägt 0,003 ml auf die Startlinie des Papiers auf. Als Fließmittel dient 5 Vol-% konz. Salzsäure enthaltendes 35- oder 40 vol-%iges Äthanol. Nach der Trennung läßt man das Papier an der Luft trocknen, besprüht es mit einer frisch bereiteten Farbstoffmischung, von welcher 100 ml außer Wasser 5 ml Rhodamin BS-, 10 ml Tinopal WG-Lösung (je 0,2% in Wasser) und 40 ml Ammoniak (D 0,880) enthalten, und betrachtet es noch feucht im ultravioletten Licht, wobei die Flecken der quaternären Stickstoffverbindungen zinnoberrot aufleuchten. Gut trennbar sind die Homologen von *n-Alkyltrimethylammoniumsalzen (I)*, *n-Alkylbenzyldimethylammoniumsalzen (II)* und *n-Alkylpyridiniumsalzen (III)*. Gemische von Gliedern mit gleichem Alkylrest aus den Reihen I und II oder II und III lassen sich ebenfalls deutlich voneinander scheiden, nicht dagegen die entsprechenden von I und III, weil ihre R_f-Werte fast gleich sind.

[1] Analyst **83**, 71—75 (1958). South West Essex Techn. Coll., Walthamstow, London (England). F. Neumann

Die Methode zur Bestimmung des Gehaltes an γ-Isomerem in hexachlorcyclohexanhaltigen Insecticid-Bädern (dipwashes) von J. D. Mullen[1] basiert auf dem schon früher von C. V. Bowen und M. A. Pogorelskin[2] beschriebenen kryoskopischen Bestimmungsverfahren. — *Ausführung. Bestimmung der kryoskopischen Konstanten von Benzol und γ-Hexachlorcyclohexan.* a) In ein mit Luftmantel, Thermometer (0,01° C Genauigkeit) und mechanischer Rührung (100 U/min) versehenes Gefrierrohr (120×16 mm) eines zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung üblichen Apparates bringt man 3 ml (etwa 2,6 g) analysenreines und über Natrium getrocknetes *Benzol*, setzt das Rohr in ein Eisbad ein und führt mehrere Gefrierpunktsbestimmungen in der üblichen Weise durch, wobei die Temperaturdifferenzen nicht mehr als 0,01° C betragen sollen. Danach wägt man in ein Gefrierrohr genau 0,13 g reines *α-Hexachlorcyclohexan* ein, fügt 3 ml Benzol hinzu und wägt das Rohr zurück. Um ein Verdampfen von Benzol zu verhindern, kühlt man die Mischung auf etwa 10° C ab, rührt bis zur Lösung des α-Isomers und bestimmt den Gefrierpunkt. — b) In ein Gefrierrohr wägt man 2,6 g reines *γ-Hexachlorcyclohexan* ein, erhitzt die Probe über kleiner Flamme bis auf etwa 125° C, setzt dann das Rohr schnell in ein von siedendem Toluol umgebenes weiteres, als Luftmantel dienendes Rohr ein und läßt unter Rührung abkühlen. Zur Vermeidung einer stärkeren Unterkühlung impft man die Probe bei dem zu erwartenden Gefrierpunkt (112,4° C) mit einem kleinen γ-Hexachlorcyclohexankristall. In derselben Weise ermittelt man den Gefrierpunkt einer Mischung von 0,13 g α-Hexachlorcyclohexan und 2,6 g γ-Hexachlorcyclohexan. — *Untersuchung von hexachlorcyclohexanhaltigen Bädern.* Zu 400 ml Badflüssigkeit gibt man zur Fällung von Hexachlorcyclohexan und zur Unschädlichmachung störender Verunreinigungen etwa 20 ml Chromsäurelösung (gesättigte Natriumchromatlösung versetzt man unter Kühlung solange mit 98%iger Schwefelsäure, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst und in Lösung bleibt). Die Analysenmischung wird nun zentrifugiert, filtriert und der Rückstand mit Äthyläther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der trockene Rückstand gewogen (Wg), wieder in Äthyläther gelöst und bis auf das Volumen von 25 ml gebracht. Zwei aliquote Teile mit einem nach Wg berechneten

Gehalt von je 0,130 g unreinem Hexachlorcyclohexan dampft man in Gefrierrohren ein durch zeitweises Eintauchen der Rohre in ein Toluolbad, wobei man darauf zu achten hat, daß keine Verluste durch Sublimation von Hexachlorcyclohexan entstehen. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wird wie vorstehend beschrieben durchgeführt und der Gehalt an γ-Isomer nach folgender Formel berechnet: 290,8 W_1 (K^1T—KT^1) / K(1000 K^1 + 290,8 T^1). Es bedeuten: W_1 = g Benzol; K^1 = kryoskopische Konstante von γ-Hexachlorcyclohexan; K = kryoskopische Konstante von Benzol; T = Gefrierpunktsdepression von Benzol; T^1 = Gefrierpunktsdepression von γ-Hexachlorcyclohexan; 290,8 = Molekulargewicht von Hexachlorcyclohexan. — Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmen nach Angaben der Verfasser mit den auf chromatographischem Wege ermittelten Ergebnissen gut überein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 189—192 (1958). African Explosives and Chem. Ind. Ltd., P.O. Northrand, Transvaal (Südafrika). — [2] Analyt. Chemistry **20**, 346 (1948); vgl. diese Z. **129**, 455 (1949). B. Schühlein

Die Trennung nichtionogener von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Ionenaustausch im batch-Verfahren kann nach M. J. Rosen[1] an einem stark basischen Anionenaustauscher durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* 10 g Dowex 1-X2 (200—400 mesh) werden mit der Lösung bei Zimmertemperatur 5 Std gerührt. Dann filtriert man ab und wäscht zur vollständigen Entfernung des nichtionogenen Materials zwei bis dreimal mit Methanol. Das mit den Waschflüssigkeiten vereinigte Filtrat wird eingedampft und der Rückstand einige Male mit Aceton zur Abtrennung von Ammoniumchlorid extrahiert. Nach Entfernung des Acetons bei 110° C wägt man den Rückstand und bestimmt seine Refraktion sowie den Aschegehalt. — Das Verfahren wird an 14 synthetischen Mischungen erprobt, welche die hauptsächlichsten Typen von handelsüblichen oberflächenaktiven Stoffen umfassen. Es werden fast immer 100 $\pm$ 5% der nichtionogenen Bestandteile gefunden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1675—1676 (1957). Brooklyn College, Brooklyn, N. Y. (USA). B. Sansoni

Zur Messung der Waschaktivität von Alkylbenzolsulfonaten haben H. A. Ludeman, J. A. Balog und J. C. Sherrill[1] ein Ultraschallwaschgerät entwickelt, in welchem mit einer schwarzen Fett-Öl-Suspension beschmutzte Gewebeproben unter konstantem Energieaufwand bei konstanter Schallfrequenz (46 kHZ/sec) gewaschen werden; die Reinigungswirkung wird reflektometrisch ermittelt.

[1] J. amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 5—8 (1958). Woman's Univ., Denton, Tex. (USA). F. Neumann

Die IR-Spektren der gebräuchlichen emulgierten Bestandteile und Emulgatoren in wäßrigen Poliermitteln werden von J. E. Murphy und W. C. Schwemer[1] untersucht. Gemessen werden die Spektren von reinem *Carnauba-* und *Candelilla-Wachs*, einem oxydierten mikrokristallinen *Wachs aus Petroleum* und einem oxydierten *Polyäthylen-Wachs* von niedrigem Molgewicht. Ferner werden untersucht *Schellack-Morpholin-Emulgator*, *Manila-Kopal*, *Rosin-Maleinsäureanhydrid-Harz*, ein *Terpen-Phenolharz*, *Nartiumoleat*, *Carnauba-Morpholinoleat*, *Mono-Di-Triäthanolammoniumchlorid*, *Morpholin*, *Mopholiniumchlorid* und mehrere nicht chemisch bezeichnete Produkte industrieller Herkunft. Die zuletzt genannten technischen Emulsionen konnten auf Grund der oben genannten reinen Spektren qualitativ analysiert werden. Auch für die quantitative Analyse ergeben sich mittels der IR-Spektroskopie Möglichkeiten. Aus dem Intensitätsverhältnis der OH- bzw.

CO-Banden zu den CH_2- und CH_3-Banden bei 1486 cm^{-1} läßt sich die nur ungenügende Reproduzierbarkeit der Filmschichten korrigieren. Als Beispiel ist die Analyse eines Poliermittels mit Phenolharz angegeben. Die reinen Stoffe wurden zwischen NaCl-Fenstern (d = 0,01 mm) gemessen, die wäßrigen Emulsionen auf einer Silberchloridplatte eingedampft und in einer besonderen apparativen Anordnung untersucht. Die Arbeit enthält die IR-Spektren von 31 untersuchten Substanzen von 4000—600 cm^{-1} bzw. 2,5—16,3 μ.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 116—126 (1958). Applied Res. Dep., S. C. Johnson & Son, Inc., Racine, Wis. (USA). H. Specker

4. Analyse von biologischem Material

Milliäquivalent statt Milligrammprozent bei der Bestimmung des Säure-Basen-Haushaltes im Blut für alle wesentlichen Bestandteile anzugeben, schlägt F. Schloss[1] vor. Die Umrechnungsfaktoren für Na, K, Mg, Ca, CO_2, Cl, P, S und Protein sind angegeben.

[1] Ärztl. Laborat. **4**, 44—47 (1958). St. Luke's Hosp., Racine, Wisc., (USA). Ursula Baumann

Zur kontinuierlichen Papierelektrophorese von Tabakmosaikvirus (TMV) verwendet M. Zaitlin[1] eine Grundapparatur, die durch den Einbau einer motorisch betätigten Spritze für den regulierten Zulauf der Substanzlösung und durch Einrichtung eines Pumpsystems für den Umlauf der Pufferlösung ergänzt ist. Dadurch ist es möglich, die Apparatur bis zu 24 Std ununterbrochen und ohne Wartung arbeiten zu lassen. Mittels einer an der vorderen Kammerwand beweglich angebrachten Spritze[2] (Allglas-Injektionsspritze von 5 ml Inhalt) werden 0,2 ml Substanzlösung je Stunde auf das Papier gegeben. Das Pumpsystem sorgt für den Umlauf von etwa 1 Liter Pufferlösung (p_H 7; 0,0044 Mol KH_2PO_4 und 0,0066 Mol Na_2HPO_4 in 1000 ml) je Elektrode. Nach dem Spülen der Elektroden wird die Lösung in einem Gefäß gesammelt und von dort in zwei große Bechergläser, die oberhalb der Apparatur angeordnet sind, gepumpt. Durch eine Schlauchverbindung zwischen beiden Gläsern erzielt man Niveaugleichheit der Pufferlösungen. Nach Untersuchungen von Holdsworth[2] hat sich für die Trennung von TMV-Stämmen das Papier Whatman Nr. 54 infolge seiner hohen Reißfestigkeit im nassen Zustand als sehr brauchbar erwiesen. Vor der Verwendung des Papiers zur Elektrophorese wäscht man es 1 Std in 1 n Salzsäure und wässert danach 24 Std bei mehrfachem Wechsel des dest. Wassers. Die an die Elektroden zu legende Spannung soll 460 Volt betragen. Um eine Verunreinigung der Pufferlösung durch Mikroorganismen, wie sie bei etwa 20—25° C auftreten kann, zu verhüten, wird empfohlen, die Untersuchung in einem auf +2° C temperierten Raum durchzuführen. Nach beendeter Elektrophorese identifiziert man die in die Auffanggläschen gewanderten Proteine entweder mit Hilfe eines Fällungstestes mit TMV-Antiserum, durch Untersuchung im Spektrophotometer (Beckman Modell DU) bei 260 mμ und 280 mμ oder mit Bromphenolblaupapier[3] nach 20 min langem Erhitzen auf 110° C[4].

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 186—199 (1958). Commonw. Sci. Ind. Res. Org. Canberra, A.C.T. (Australien), siehe auch M. Zaitlin: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **20**, 556 (1956). — [2] Holdsworth, E. S.: Biochemic. J. **59**, 340 (1955); vgl. diese Z. **149**, 228 (1956). — [3] Kunkel, H. G., u. A. Tiselius: J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951). — [4] Jencks, W. P., M. R. Jetton u. E. L. Durrum: Biochemic. J. **60**, 205 (1955). B. Schühlein

Zur Bestimmung von Ketonkörpern in Blut und Urin schlagen V. E. Levine und M. Taterka[1] die Verwendung von *Vanillin in alkalischem Medium* als Farbreagens vor. Vanillin besitzt gegenüber dem oft verwendeten Salicylaldehyd[2] verschiedene Vorteile. Seine Lösungen sind weniger oxydabel, dunkeln beim Stehen nicht nach und zeigen mit Alkali keine Eigenfärbung. — *Arbeitsweise.* 10 ml Urin oder Blutserum (das Blut wird nach Folin-Wu wie folgt enteiweißt: auf 1 Teil Blut 7 Teile Wasser, 1 Teil 10%ige Natriumwolframatlösung und 1 Teil 0,67 n Schwefelsäure) werden mit 3 Tropfen Schwefelsäure (1 + 1) 2 min zur Abtrennung von Aceton, in das auch die anderen Ketonkörper (Acetessigsäure, β-Hydroxybuttersäure) bei der Destillation übergehen, destilliert. Das Aceton wird in 1 ml eisgekühlter 2%iger Natriumhydrogensulfitlösung aufgefangen. Das Volumen dieser Lösung wird nach dem Ausspülen des Kühlers auf 5 ml gebracht. Man entnimmt 1 ml, setzt 1 ml 0,72%ige Vanillinlösung und 2 ml 40%ige Natronlauge zu und erhitzt genau 15 min in einem Wasserbad von 60° C. Danach verdünnt man auf 6 ml und mißt die Extinktion im Spektrophotometer bei 415 mμ. 2 μg Aceton können noch erfaßt werden. Das Beersche Gesetz gilt von 2 bis 130 μg. Das Vorliegen des Acetons als Bisulfitverbindung beeinträchtigt die Farbreaktion in keiner Weise. — *Zum Nachweis von Aceton und Ketonkörpern* werden 5 ml Urin oder enteiweißtes Blut im Reagensglas mit 1 Tropfen Schwefelsäure (1 + 1) 5 min im Wasserbad erhitzt. Über die Öffnung des Reagensglases legt man ein Stückchen Baumwolle, auf das 1 Tropfen 1%ige Vanillinlösung und 2 Tropfen 10 n Natronlauge aufgetropft worden sind. Es zeigt sich ein gelblichroter oder roter Fleck. Man kann den Nachweis von Aceton auch in der Mikrodiffusionstechnik nach Conway[3] ausführen. Diese Arbeitsweise eignet sich besonders zum Nachweis geringer Mengen Aceton in biologischen Flüssigkeiten.

[1] Clin. Chemistry **3**, 646—656 (1957). School Med., Creighton Univ. Omaha, Neb. (USA). — [2] Behre, J. A.: J. biol. Chemistry **136**, 25 (1940). — [3] Conway, E. J.: Microdiffusion Analysis and Volumetric Error, London 1939.

Margot Zimmermann

Eine Methode zur Bestimmung von Aceton und Acetessigsäure in 0,1 ml Blut teilen M. Böhm und H. Zimmermann[1] mit. Das Verfahren beruht auf einer Modifikation der Apparatur und einiger Vorschriften der von F. Bahner[2] angegebenen Methode zur Bestimmung von Acetessigsäure im Blut. Es gelingt so, auch das freie Aceton zu bestimmen, worauf Bahner verzichtet hat. Die abgeänderten Geräte sind in Abbildungen wiedergegeben. Der für die Arbeiten erforderliche Stickstoff braucht nicht über Pyrogallol-Kalilaugelösung gereinigt zu werden, es genügt „Edelstickstoff". Bürette und Pipetten werden nicht durch Ansaugen sondern unter Stickstoffdruck gefüllt. Für die Bereitung einer luftfreien 3 n Kalilauge ist eine besondere Vorschrift angegeben. Die Bestimmung findet in einem künstlich beleuchteten Raum von 24° $\pm$ 0,5° C statt. Der mittlere Fehler liegt wie bei der Methode von Bahner bei $\pm$ 2%, und bei niedrigen Konzentrationen beträgt die Genauigkeit $\pm$ 0,05 μg.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 132—135 (1957). Max-Planck-Inst. Ernährg. physiol., Dortmund. — [2] Biochem. Z. **323**, 318 (1952); vgl. diese Z. **142**, 312 (1954).

E. Müller, Würzburg

Zur chromatographischen Trennung und Isolierung organischer Säuren in Urin — ausgenommen α-Aminosäuren — empfiehlt S. Meites[1] folgendes *Verfahren.* Eine mit 5 n Natronlauge auf p_H 9,8 eingestellte 15 ml-Probe wird im Vakuum bei 35° C zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml Wasser aufgenommen,

mit 5 n Schwefelsäure auf p_H 2,0 eingestellt und mit soviel Silicagel versetzt, daß ein lockeres Pulver entsteht. Dieses wird in einem Extraktor mit 400 ml einer mit 0,5 n Schwefelsäure gesättigten Mischung von Butanol und Chloroform (1:1) extrahiert. Der Extrakt wird in einem Schüttelzylinder mit 20 ml Wasser versetzt und nach Einstellung auf p_H 9,8 ausgeschüttelt, dann wird noch 2mal mit 10 bzw. 5 ml Wasser je 2 min lang ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden wiederum im Vakuum zur Trockne gedampft. Der mit 0,3 ml Wasser aufgenommene, auf p_H 2,0 gestellte Rückstand wird mit 1 g Silicagel versetzt. Das Pulver bringt man auf die mit 11,5 g Silicagel (mit 6 ml 0,5 n Schwefelsäure verrieben, 100 mesh) beschickte Säule und eluiert mit Butanol-Chloroform. Die einzelnen Fraktionen werden mit 0,005 n Natronlauge gegen Phenolrot titriert. Man erhält nacheinander Fraktionen mit aromatischen Säuren, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure + Glykolsäure, Citronensäure. Einige andere Fraktionen wurden nicht identifiziert. Für eine größere Anzahl von Säuren (Tab. im Original) werden die Lagen der Hauptfraktionen angegeben.

[1] Clin. Chemistry **3**, 263—269 (1957). Children's Hosp. a. Dep. Pediatrics, College Med., Univ. Columbus, Ohio (USA). H. Hartkamp

Die Bestimmung von freiem Plasmal neben Plasmalogen führt O. W. Thiele[1] unter Verwendung der Schiffschen Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure (FSS) nach R. Feulgen, W. Boguth und G. Andresen[2] durch. Da durch Säuren aus Plasmalogen Plasmal freigesetzt wird, ist die Bestimmung nebeneinander nur exakt, wenn andere Säuren vermieden werden und die Wirkung der FSS in Rechnung gesetzt wird. Verf. führt reaktionskinetische Messungen durch und ermittelt für die Spaltung durch FSS, die als Reaktion 1. Ordnung erkannt wird, eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_F = 4 \cdot 10^{-3} \mathrm{min}^{-1}$. Man bestimmt 1. das Gesamtplasmal nach vollständiger saurer Spaltung (c_o) und 2. die Summe von freiem Plasmal und in der Reaktionszeit (t_F) durch FSS freigesetztem Plasmal (x). Dann kann man die Menge des ursprünglich vorhandenen freien Plasmals (x_K) errechnen nach $x_K = c_o - (c_o - x)e^{t_F k_F}$. — Verf. führt zahlreiche Untersuchungen an Phosphatidemulsionen durch. Als Substrat dient ein Phosphatidgemisch, das aus Rinderherz isoliert worden ist. Es wird durch Verrühren mit Wasser in eine 0,2%ige kolloidale Lösung gebracht, die jeden Tag neu angesetzt wird. Zur Bestimmung werden je 0,13 ml Emulsion in 0,4 ml 5,82%ige NaCl-Lösung (freies Plasmal) und in ein Gemisch von 0,2 ml Eisessig und 0,2 ml 2 n Salzsäure (Gesamtplasmal) pipettiert. Man setzt FSS zu, läßt 30 min bei 20° C stehen und unterbricht dann die Reaktion durch Zusatz von Verdünnungsflüssigkeit. Die roten Lösungen werden photometriert.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **300**, 131—140 (1955). Med. Nervenklinik, Justus-Liebig-Hochschule, Gießen. — [2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **287**, 90 (1951). Margot Zimmermann

O. W. Thiele[1] berichtet in einer weiteren Mitteilung über *die Genauigkeit der vorstehenden Bestimmungsmethode von freiem Plasmal*. Nach Durchrechnen der Fehlerbreiten und -möglichkeiten kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß bei der Methode zur Bestimmung von freiem Plasmal neben Plasmalogen der Fehler um so größer ist, je weniger freies Plasmal an der Gesamtplasmalmenge beteiligt ist. Er kann von $\pm$ 4,52% auf $\pm$ 64,1% steigen, kann aber experimentell auf $\pm$ 24,9% verringert werden, wenn man bei der Bestimmung von x nach der Gleichung $x_K = c_o - (c_o - x)\, e^{t_F k_F}$ das vierfache Volumen der Emulsion benutzt. Auch Fehlermöglichkeiten, die durch verschiedene Kettenlänge der Plasmale und

Steigen der H^+-Konzentration entstehen könnten, werden diskutiert und für H^+ durchgerechnet.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **306**, 180—184 (1957). Univ. Göttingen.
E. Müller, Würzburg

O. W. Thiele und H. Bergmann[1] behandeln in eingehenden Untersuchungen die *Bedingungen einer papierchromatographischen Trennung von Plasmalogenen und freiem Plasmal.* Störende Reaktionen wie Autoxydation, „Verdorbenheitsreaktion" und Polymerisation werden geprüft. Es gelingt, die Störungen weitgehend auszuschalten und eine gute Trennung zu erzielen. — *Ausführung.* Als Lösungsmittel zum Entwickeln der Chromatogramme benutzt man mit Glycerin gesättigtes, aldehydfreies Aceton (siehe unten) und entwickelt und trocknet im Dunkeln. Die R_f-Werte sind weitgehend temperaturabhängig. Freies Plasmal wandert immer mit der Front, es folgt Cholin-Plasmalogen und dann Nicht-Cholin-Plasmalogen. Zur Identifizierung läßt man bekannte Substanzen mitlaufen. Das Sichtbarmachen erfolgt mit der Reaktion von Feulgen. Wäßrige Phosphatidemulsionen, Serum und Homogenate lassen sich direkt chromatographieren, wenn man nach dem Auftragen 10 min im abgedunkelten Vakuumexsiccator über Schwefelsäure oder Kieselgel trocknet. Die getrennten Phosphatide lassen sich merkwürdigerweise nicht mehr eluieren. — *Tüpfelprobe zum Nachweis von Plasmal.* Auf ein Rundfilter bringt man einen Probelösungsfleck von 1 cm Durchmesser, läßt trocknen und gibt ins Fleckzentrum soviel Aceton, daß ein neuer Fleck von 3 cm Durchmesser entsteht. Nach Trocknen legt man das Filter 2 min in $HgCl_2$-Lösung und 5 min in fuchsinschweflige Säure. Das gebundene Plasmal zeigt einen 1 cm-Farbfleck, das freie einen 3 cm-Farbring. — *Aldehydfreies Aceton.* Man destilliert Aceton über eine 60 cm lange, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne, verwirft 40% Vorlauf des Gesamtvolumens und benutzt die restlichen 60%, die über K_2CO_3 getrocknet werden. 1 ml Aceton darf mit 2 ml fuchsinschwefliger Säure nach 15 min keine oder nur sehr schwache Rotfärbung geben.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **306**, 185—194 (1957). Physiol.-chem. Inst., Univ. Göttingen. E. Müller, Würzburg

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Harn von Patienten mit Oligophrenia phenylpyruvica geben T. P. The, P. Fleury und C. L. J. Vink[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation bekannter Methoden, die für klinische Zwecke genügend genau ist. Der Farbkomplex, den Phenylbrenztraubensäure(I) mit Eisen(III)-chlorid bildet, wird bei 630 mμ ausgewertet. Zugesetzte I findet man in wäßrigen Lösungen und Harn im Durchschnitt zu 98% wieder. — *Ausführung.* 1 ml frischer, auf das 10fache mit Wasser verdünnter Harn wird mit 5 ml Pufferlösung von p_H 2,2 (4,35 g Glycin + 3,40 g Natriumchlorid + 420 ml 0,1 n Salzsäure werden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) und 0,2 ml 10%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt und nach Mischen gegen einen Blindansatz aus 5 ml Pufferlösung, 1 ml Wasser und 0,2 ml Eisen (III)-chloridlösung bei 630 mμ ausgewertet. Dann ist die Konzentration $= 683 \cdot E_{1\,\mathrm{cm}}^{630\,\mathrm{m}\mu}$ mgI/100 ml Harn.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 424—428 (1957). Univ. Leiden (Niederlande).
E. Müller, Würzburg

Ein UV-spektrophotometrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Barbitursäurederivaten in Körperflüssigkeiten teilt R. Richterich[1] mit. — *Arbeitsweise.* Man verdünnt 0,2 ml Serum, Urin oder Magensaft mit Phosphatpuffer von p_H 7,4 auf 0,5 ml, schüttelt die Verdünnung 2mal mit je 30 ml redest. Chloroform 3 min lang aus und extrahiert die vereinigten Auszüge durch 3 min langes

Schütteln mit 6 ml 0,1 n Natronlauge. Nach 5 min langem Zentrifugieren trennt man 4 ml des blanken alkalischen Auszuges ab, versetzt ihn mit 4 ml Boratpufferlösung nach CLARK und LUBS (100 ml einer Lösung von 6,2 g Borsäure in 1 l 0,1 n Kaliumchloridlösung werden mit 87 ml 0,1 n Natronlauge gemischt und auf p_H 10 gebracht), so daß der p_H-Wert zwischen 9,7 und 10 liegt und bestimmt von dieser Lösung in einer Quarzküvette die optische Dichte bei 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255 und 260 mμ. Nach Ansäuern mit 5 Tropfen 2 n Salzsäure auf p_H 2 ermittelt man wieder die Extinktion des Ansatzes bei den gleichen Wellenlängen. Durch Subtraktion der optischen Dichte bei p_H 2 (unspezifische Absorption) von der bei p_H 10 festgestellten (unspezifischen + spezifischen Absorption) wird eine Absorptionskurve erhalten, die für Barbiturate dann charakteristisch ist, wenn sie bei 240 mμ ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum zeigt (Diagramme im Original). Die maximale Absorption dient gleichzeitig zur quantitativen Bestimmung der Barbitursäurekonzentration. Zur Aufstellung von Standardkurven verwendet man Lösungen von Cyclohexenyl-äthyl- oder Allyl-isobutyl-barbitursäure, indem man von diesen 100 mg in 100 ml Phosphatpuffer von p_H 7,4 und 800 ml Wasser, gegebenenfalls durch schwaches Erwärmen, auflöst und mit Wasser auf 1000 ml auffüllt. Dann verdünnt man 0,05 ml, 0,10 ml, 0,20 ml und 0,30 ml dieser Lösung mit je 0,2 ml Serum (barbituratfrei!), füllt mit Phosphatpuffer auf 0,5 ml auf und verfährt mit diesen Eichlösungen wie beschrieben. Es lassen sich Barbituratkonzentrationen zwischen 2 und 40 mg/100 ml Flüssigkeit bestimmen.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 183—196 (1958). Med. Univ.-Klinik, Basel (Schweiz). K. SÖLLNER

Aminosäuren. H. WEHLE[1] empfiehlt ein *colorimetrisches Bestimmungsverfahren von Aminosäuren*, das auf dem Vergleich der Rotfärbung beruht, die der Aminostickstoff mit p-Benzochinon erzeugt. Amido- und Imidostickstoff stören dabei nicht. — *Durchführung.* Als *Vergleichslösung* dient eine Lösung von 1,0661 g L-Asparagin im Liter (0,10 g Aminostickstoff), die bei 2—4° C unter Paraffinum liquidum 6—8 Wochen haltbar ist. Davon bringt man 1, 2, 3, 4, 5 ml in gleich große Reagensgläser und neutralisiert vorsichtig mit 0,02 n Salzsäure und zuletzt mit 0,01 n Natronlauge gegen Kongorotindicator, nachdem man die Lösungen mit Wasser auf gleiches Volumen gebracht und zur Entfernung von CO_2 kurz aufgekocht hat. Man fügt in jede Proberöhre 1 ml 10%ige gegen Kongorot neutralisierte $CaCl_2$-Lösung und nach gutem Durchmischen 1 ml 1%ige methylalkoholische p-Chinonlösung, mischt wieder und läßt die Gläser 15 min im Wasserbad 85—90° C stehen. Die gleich behandelte *Probelösung* soll nicht mehr als 50 mg-% enthalten. Nach dem Erkalten vergleicht man die Lösungen. — Die Methode hat sich beim Vergleich mit der Formoltitration nach SOERENSEN in der Modifikation von B. SCHEUNEMANN[2] zur Untersuchung von *Speisewürzen* bewährt. Bei der Bestimmung von Kreatin ist mit Verlusten von 8% zu rechnen. Die Eignung von p-Chinon als Sprühreagens in der Papierchromatographie muß noch untersucht werden.

[1] Pharmazie **13**, 41—44 (1958). Univ. u. Bezirks-Hygieneinst. Leipzig. — [2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **4**, 123 (1955); vgl. diese Z. **149**, 378 (1956). A. MÜHRDEL

Zur Bestimmung von Tyrosin in Plasma und Gewebe haben T. P. WAALKES und S. UDENFRIEND[1] die von S. UDENFRIEND und J. R. COOPER[2] angegebene colorimetrische Methode weiter entwickelt und durch eine fluorimetrische Auswertung spezifischer gestaltet. — *Arbeitsweise.* Man verdünnt 1 ml Heparin-Plasma mit Wasser auf 4 ml, versetzt mit 1 ml 30%iger Trichloressigsäure, läßt das Gemisch 10 min stehen und zentrifugiert. 2 ml des enteiweißten Plasmas werden in einem

Zentrifugenglas mit eingeschliffenem Stopfen mit 1 ml 0,1%iger, alkoholischer 1-Nitroso-2-naphthollösung und 1 ml eines Gemisches aus 24,5 ml Salpetersäure (1:5) und 0,5 ml 2,5%iger Natriumnitritlösung versetzt. Man verstopft das Glas, schüttelt, erwärmt das Reaktionsgemisch 30 min auf 55° C (Wasserbad), kühlt ab, gibt 10 ml Äthylendichlorid zu, schüttelt zur Extraktion des überschüssigen Nitrosonaphthols, zentrifugiert und mißt die Fluorescenz der überstehenden wäßrigen Phase, die man mit einer Strahlung von 460 mμ erregt hat, bei 570 mμ. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet.

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 733—736 (1957). Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **196**, 227 (1952); vgl. diese Z. **139**, 457 (1953).
K. Machner

Zur Trennung und zur Erkennung von Trifluoracetylaminosäuren neben freien Aminosäuren verwenden E. C. Smith, P. M. Althouse und J. W. Shigley[1] die Tatsache, daß die ersten Säuren nicht mit Ninhydrin reagieren, während die zweiten ninhydrinpositiv sind. Man trennt elektrophoretisch. Beim Besprühen mit Ninhydrinlösung kann man die Aminosäuren direkt erkennen, die Trifluoracetylderivate, die als Acetylierungsreagentien bei der Peptid- und Proteinsynthese verwendet werden, erst nach Hydrolyse. — *Arbeitsvorschrift.* Mischungen aus *Trifluoracetylglycin* und *Glycin* bzw. *Trifluoracetylalanin* und *Alanin* werden mit einem Kaliumphthalat-NaOH-Puffer von p_H 6,0 und der Ionenstärke 0,045 bei 600 V während 1 Std der Elektrophorese unterworfen. Nach dem Trocknen werden die Streifen in Natronlauge (1 ml gesätt. Natronlauge in 99 ml 95%igem Alkohol) getaucht und getrocknet. Die Entwicklung wird mit Ninhydrin[2] vorgenommen. — Das Verfahren eignet sich zur Reinheitsprüfung der Trifluoracetylaminosäuren, da man bereits vor der NaOH-Behandlung kleine Mengen ninhydrinpositiver Stoffe erkennen kann.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **126**, 1287—1288 (1957). Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa. (USA). — [2] Roland, jr., J. F., u. A. M. Gross: Analyt. Chemistry **26**, 502 (1954); vgl. diese Z. **143**, 453 (1954). A. Mührdel

Über die Brauchbarkeit verschiedener Methoden zur Eiweißbestimmung im Liquor berichten S. Sethna und M. U. Tsao[1]. Die Verff. vergleichen die Resultate bei der Eiweißbestimmung in Sammelliquoren und entsprechend verdünntem Plasma, die man mit folgenden Methoden erhält: Mikro-Kjeldahl als Vergleichs- und Bezugsstandard, Tyrosin-Äquivalenzmethode von G. W. Johnston und R. B. Gibson[2], Sulfosalicylsäuremethode von A. Cipriani und D. Brophy[3], Trichloressigsäuremethode bei 37° C von V. L. Harding und A. Harris[4] und die beiden Biuretmethoden von T. E. Weichselbaum[5] und von M. A. Andersch[6]. Für die Tyrosinmethode geben Verff. eine Modifikation an. — *Ausführung.* In ein 12 ml Zentrifugenglas gibt man 1 ml Liquor, 1 ml Wasser und 1 ml 10%ige Trichloressigsäure, mischt, läßt 30 min stehen und zentrifugiert scharf ab. Nach Absaugen des Überstandes mit einer Capillarpipette löst man den Niederschlag vollständig in 0,4 ml 2,5 n Natronlauge, bedeckt mit Aluminiumfolie und erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad. Man kühlt ab, bringt den Inhalt unter Spülen mit Wasser in eine Photometerküvette, so daß 4,7 ml resultieren, setzt unter Mischen 0,3 ml Phenolreagens zu, dann 5 ml Wasser, läßt 10 min stehen und liest bei 520 mμ gegen einen Blindansatz aus 0,4 ml 2,5 n Natronlauge und 0,3 ml Phenolreagens in 9,3 ml Wasser ab. Mit Standardlösungen aus Tyrosin stellt man eine Eichkurve her, aus der man die Werte entnimmt, die man mit einem Faktor multipliziert, der sich aus Eiweißbestimmungen mit der Mikro-Kjeldahlmethode ergibt. Verff. finden so: mg/100 ml Tyrosin × 12,7 = mg/100 ml Eiweiß. Die Abweichung der Ergebnisse

in Prozenten, bezogen auf die Kjeldahlmethode gleich 100% und in obiger Reihenfolge der Methoden, geht aus der Tabelle hervor:

Liquor	—0,5	1,2	0,2	13,1	5,2
Plasmaverdünnung	0,4	—1,6	1,3	0,4	2,2

[1] Clin. Chemistry **3**, 249—256 (1957). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] Amer. J. clin. Pathol. **8**, Techn. Suppl. **2**, 22 (1938). — [3] J. Lab. clin. Med. **28**, 1269 (1943). — [4] U.S. Public Health Service J. Venereal Disease Inform. **30**, 325 (1949). — [5] Amer. J. clin. Pathol. Techn. Sect. **10**, 40 (1946). — [6] Amer. J. clin. Pathol. Techn. Sect. **8**, 43 (1944).

E. Müller, Würzburg

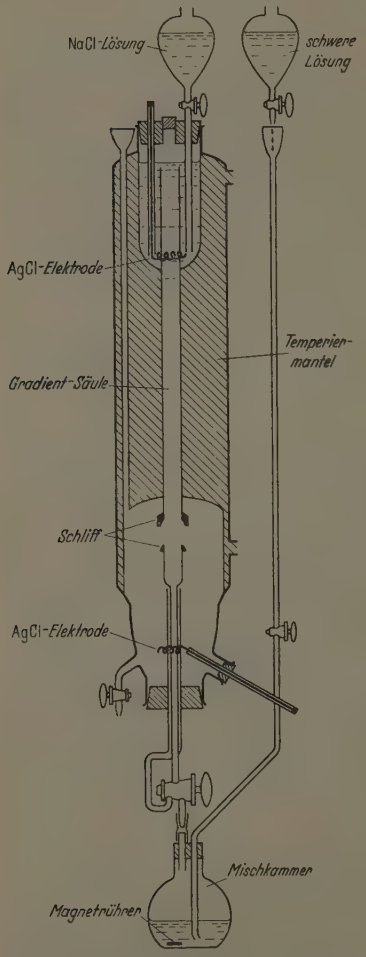

Abb. 1. Elektrophorese-Apparatur nach Berg und Beeler

Zur Zonenelektrophorese von Proteinen empfehlen R. L. Berg und R. G. Beeler[1] die Apparatur nach Abb. 1. Es wird ohne Träger mit Dichtegradienten gearbeitet, die Probe kann daher unverdünnt zugesetzt werden. Es bedarf auch keiner Eluierung bei Fraktionierung nach Ausbildung der Zonen, die hier auch nicht durch Konvektionsströme gestört werden. Elektrolysiert wird an Ag-AgCl-Elektroden (Spirale von 5 mm Durchmesser aus 100 cm Silberdraht, 1 mm stark), die in gesättigter NaCl-Lösung ohne Gasentwicklung arbeiten. 40 ml ist das Volumen der 15 cm langen Säule von 2 cm Breite. Das Dichtegefälle wird im Mischgefäß durch laufende Zugabe von mit 55% Saccharose beschwerter wäßriger Pufferlösung zur reinen Pufferlösung erzeugt, die durch die Zugabe zugleich in die Säule aufsteigt. Die Vorzüge dieser Apparatur werden ausführlich erörtert, mit dieser Apparatur gewonnene Elektropherogramme an Serum und Plasma von Humanserum werden Ergebnissen aus der freien Elektrophorese gegenübergestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 126—129 (1958). General Hospital and Harvard Med. School, Boston, Mass. (USA).

K. Cruse

H. I. Gedin und J. Porath[1] wenden die *Zonenelektrophorese* nach J. Porath[2] *zur Trennung von Serumproteinen an.* Die Methode liefert aus bis zu 100 g Material in einem

Arbeitsgang elektrophoretisch einheitliche Substanzen. Sie ist besser reproduzierbar und gegenüber kleinen Änderungen der Temperatur sowie der Salzkonzentration unempfindlicher als eine chemische Fraktionierung. Auch große Lösungsvolumina können getrennt werden. Gleichzeitig werden analytische Hinweise über relative Beweglichkeit der einzelnen Fraktionen erhalten. Jedoch ist zu beachten, daß das Stabilisierungsmedium infolge reversibler Adsorption die Beweglichkeit einer Substanz ändern und außerdem die Lösung verunreinigen kann. So adsorbiert gelegentlich sogar Cellulose Proteine irreversibel und gibt geringe Mengen Kohlenhydrate an die Lösung ab. — Die Säulen mit 2—6,5 cm Durchmesser und 150 cm Länge werden außen mit Leitungswasser von 9—12° C gekühlt und erhalten dadurch einen Temperaturgradienten von $< 4°$ C. Als Bezugs- und Markierungssubstanz dient der gelbe Bilirubin-Albuminkomplex, gelegentlich 2,4-Dinitrophenylserin, welche vor der Albuminzone wandern. In den verwendeten Pufferlösungen (Borat/Phosphat, p_H 8,4 und Veronal p_H 8,1; 8,6) liegen alle Komponenten der Seren auf der alkalischen Seite ihres isoelektrischen Punktes. Nach der Elektrophorese werden die getrennten Komponenten mit Pufferlösung aus der Säule gewaschen. Um den Anteil der irreversiblen Adsorption abzuschätzen, wird die zu trennende Substanz vor der Fraktionierung einmal einfach durch die Säule filtriert. — Im einzelnen wurden 170 g Albumin aus Rinderserum in Veronalpuffer (p_H 8,1; $\mu = 0{,}003$) in α_1-Globulin und Albumin getrennt. — In 70 ml Normalhumanserum konnte in Veronalpuffer (p_H 8,6; $\mu = 0{,}03$) nach 73 Std Fraktionierung ein papierelektrophoretisch nicht isolierbares Präalbumin gefunden werden; die α_1-Globuline wurden teilweise von Albumin getrennt, während die α_2-Globuline über einen großen Teil der Säule verteilt waren; die γ-Globuline und das meiste β-Globulin waren nach 9 Tagen Elektrophoresedauer aus der Säule gewaschen. — Außerdem wird die elektrophoretische Verteilung von C-aktivem Protein in einigen pathologischen Humanseren im Borat-Phosphatpuffer (p_H 8,4; $\mu = 0{,}05$) nach 15 Std Elektrophoresedauer gezeigt. — Aus 200 bzw. 325 ml Pferde-Antidiphtherieserum können Grammengen elektrophoretisch ähnlicher Fraktionen gewonnen werden. Die Auftrennung ist ähnlich wie bei der freien Elektrophorese.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **26**, 159—169 (1957). Inst. Biochem. Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **22**, 151 (1956). B. Sansoni

Die Elektrophorese von Sehnenkollagen in wäßrigem Acetatpuffer von p_H 3,2 studierten S. G. Tomlin und K. J. Turner[1]. Weiterhin wurde der Einfluß zunehmender Ionenstärke der Pufferlösung viscosimetrisch und elektrophoretisch geprüft. Bei der Ionenstärke 0,3 μ war das Elektrophoresediagramm befriedigend. Zwar bewirkte hohe Acetationenkonzentration eine gewisse reversible, anscheinend aber keine irreversible Denaturierung der Kollagenlösung. Die Elektrophoresediagramme zeigten stets eine Hauptkomponente, deren Beweglichkeit bei 0° C im Acetatpuffer von p_H 3,2 und der Ionenstärke 0,1 μ $3{,}18 \cdot 10^{-5}$ cm²/V/sec betrug. Unter gewissen Annahmen errechnet sich daraus eine Wertigkeit von 102. Einige Versuche an thermisch denaturiertem Kollagen zeigen die Schwierigkeiten, die beim Abkühlen unter die Denaturierungstemperatur durch Molekülaggregation auftreten.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **26**, 170—182 (1957). Univ. Adelaide (Süd-Australien). B. Sansoni

Die Isolierung der Glykoproteine (GP) und Mucoproteine (MP) aus Cerebrospinalliquor (CL) zum Zwecke der Bestimmung ihrer Kohlenhydratkomponenten führen E. Roboz, R. R. Apostol, A. M. Luft und W. C. Hess[1] nach folgendem *Verfahren* durch: *Glykoproteine und Mucoproteine.* Man gibt zu 5 ml CL langsam

0,5 ml einer Verdünnung von 41 ml 70—72%iger Perchlorsäure mit Wasser auf 100 ml, mischt, läßt 2 Std bei Raumtemperatur stehen und zentrifugiert 10 min lang (GP). Dann dekantiert man das Zentrifugat in ein Zentrifugenglas, fügt 0,25 ml einer Lösung von 18 g Phosphorwolframsäure in 100 ml 2 n Salzsäure zu, mischt gut, läßt über Nacht im Kühlschrank stehen, zentrifugiert und gießt vom Rückstand (MP) ab. Nach dem Waschen beider Fällungen mit 95%igem Äthanol führt man die Bestimmung von Hexose und Hexosamin nach E. Roboz u. Mitarb.[2] sowie von Tyrosin nach R. J. Winzler[3] durch. — *α-Glykoprotein.* In einem mit Schliffstopfen versehenen 15 ml-Zentrifugenglas versetzt man 2 ml CL mit 7 ml Collidinpuffer vom p_H-Wert 6,6, der aus einer Mischung von 25 ml einer Lösung von 2,64 ml 2,4,6-Collidin in 100 ml Wasser mit 42,5 ml 0,1 n Salzsäure, die mit 0,9%iger Natriumchloridlösung zu 100 ml ergänzt wurde, besteht, und 1 ml 0,1%iger wäßriger Cetol-Lösung. Nach gutem Mischen läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen, zentrifugiert 15 min, dekantiert und wäscht den Niederschlag mit 5 ml 80%igem Alkohol. Die Bestimmung von Hexose, Hexosamin und Tyrosin erfolgt nach dem genannten Verfahren. — *Neuraminsäure.* 2 ml CL versetzt man in einem Zentrifugenglas mit 10 ml 95%igem Alkohol, zentrifugiert nach Stehen über Nacht im Kühlschrank, löst die Fällung in 1 ml dest. Wasser und fügt 1,0 ml Orcin-Reagens [hergestellt durch Lösen von 100 mg Orcin in 41 ml konz. Salzsäure, Zusatz von 1,0 ml 1,0%iger Eisen(III)-chloridlösung und Auffüllen mit Wasser auf 50 ml] zu. Das gut verschlossene Gefäß erhitzt man 20 min lang im siedenden Wasserbad, schüttelt nach dem Abkühlen mit 5,0 ml Isoamylalkohol und führt die genannten Bestimmungen durch.

[1] J. Lab. clin. Med. **49**, 796—801 (1957). Dept. Neurol. Biol. Chem., Georgetown Univ. School Med., Washington, D. C. — [2] Roboz, E., J. B. Murphy, W. C. Hess u. F. M. Forster: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **89**, 691 (1955). — [3] Siehe in D. Glick, Methods of Biochemical Analysis, vol. 2, p. 279, NewYork, Interscience Publishers Inc. 1955. K. Söllner

Die Bestimmung von 2-Desoxyribose nach V. S. Waravdekar und L. D. Saslaw[1] gründet sich auf die Perjodatoxydation und nachfolgende Bestimmung des entstandenen Malonaldehyds mit 2-Thiobarbitursäure. — *Arbeitsweise.* Zu 3,5 ml einer wäßrigen Lösung (mit 0,2—12,5 μg 2-Desoxyribose), gibt man im Reagensglas 0,5 ml einer 0,025 m Perjodatlösung in 0,125 n Schwefelsäure und mischt gut durch. Nach Stehen bei Raumtemperatur (20 min) wird die Mischung mit 1,0 ml einer Lösung von 1,0 g Natriumarsenit in 50 ml 0,5 n Salzsäure geschüttelt. Nach zwei Minuten wird ein aliquoter Teil (1 ml oder weniger) der entstandenen Lösung in ein Reagensglas (15×125 mm) übergeführt, das 2,0 ml 0,6%iger wäßriger 2-Thiobarbitursäurelösung (auf p_H 2,0 mit Hilfe von n Natronlauge und n Salzsäure eingestellt) enthält. Das Volumen wird auf 3,0 ml gebracht und der Inhalt gemischt. Eine Blindprobe wird hergestellt durch Vermischen von 2,0 ml Thiobarbitursäurereagens mit 1,0 ml dest. Wasser. Die Reagensgläser werden mit Kühlfingern verschlossen und 20 min in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach zwei Minuten langem Kühlen in Leitungswasser wird die Absorption der Lösung in einem Spektralphotometer bei 532 mμ gemessen. Die Farbe bleibt wenigstens eine Stunde lang bestehen. Das Lambert-Beersche Gesetz wird mindestens bis zu 2,5 μg 2-Desoxyribose/ml erfüllt.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **24**, 439 (1957). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA). L. Acker

Für die colorimetrische Bestimmung von Glucose (Gl) in Blut entwickeln H. Schön und B. Bucke[1] folgendes *fermentatives Verfahren:* Man bringt in ein mit 0,4 ml 10%iger Trichloressigsäurelösung beschicktes Zentrifugenglas 0,1 ml des

unter Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus Ohrläppchen oder Fingerbeere entnommenen Blutes, schwenkt kräftig um, zentrifugiert 3 min lang mit 2000 U/min und pipettiert 0,2 ml der überstehenden blanken Flüssigkeit in ein auf 37 ± 2° C temperiertes Reagensglas. Hier versetzt man das Serum mit 2,5 ml Fermentlösung (siehe unten), schwenkt um, läßt 1 Std lang bei der genannten Temperatur stehen und bestimmt dann die Extinktion der während der Inkubation entstandenen Farbstofflösung bei 420 mμ im Spektrophotometer oder unter Vorschaltung des Filters S 42 im Elko. Das Blut darf nicht mehr als 120 μg Gl enthalten, da bei Anwesenheit größerer Mengen der bei der Fermentation gebildete Farbstoff teilweise ausfällt. Sind höhere Gl-Konzentrationen zu erwarten, so muß die Analysenflüssigkeit entsprechend verdünnt bzw. die eingesetzte Menge vermindert werden. — *Fermentlösung:* Man löst 125 mg Gl-Oxydase, 0,5 μg Peroxydase und 0,5 ml 1%iger äthanolischer o-Dianisidinlösung mit 0,5 m Phosphatpuffer (61 ml 0,5 m Na_2HPO_4-Lösung + 39 ml KH_2PO_4-Lösung; p_H = 7,0) zu 100 ml, filtriert erforderlichenfalls durch Schl. & Sch.-Papier Nr. 588 und bewahrt die Lösung unter Lichtschutz bei 4° C auf. Sie ist etwa 1 Woche lang haltbar. Als Eichlösung verwendet man eine Lösung von 80 μg Gl in 0,1 ml kalt gesätt. wäßriger Benzoesäurelösung.

[1] Ärztl. Laborat. 4, 49—56 (1958). Univ. Erlangen. K. Söllner

Zum Nachweis von Glucose im Urin mittels Glucoseoxydase verwenden A. H. Free, E. C. Adams, M. L. Kercher, H. M. Free und M. H. Cook[1] Glucoseoxydase, Peroxydase und o-Tolidin. Die hiermit imprägnierten Papierstreifen werden kurz in den Urin getaucht. Eine nach 1 min auftretende Blaufärbung zeigt Glucose an. — Vergleiche mit dem Tabletten-Kupferreduktionstest und Benedikts Kupferreduktionstest ergeben, daß die nach der vorliegenden Methode gefundenen Glucosewerte niedriger liegen. Auch ist dieser Test oft negativ, wenn die anderen noch positiv sind. Zusatzversuche zeigen, daß der Glucoseoxydasetest bei Glucosegehalten von 0,1—0,25% in 97% der Fälle, bei Gehalten von 0,35—0,85% in 99% der Fälle positiv ist.

[1] Clin. Chemistry **3**, 163—168 (1957). Miles-Ames Res. Lab. Elkhart, Ind. (USA). A. Mührdel

Bestimmung von Mannit im Blut. E. J. Dorhout Mees, J. W. Kampman und J. C. M. Verschure[1] unterziehen die Mannit-Bestimmungsverfahren von A. C. Corcoran und I. H. Page[2] (C—P) und von J. Hamburger und J. Rijckewaert[3] (H—R) einer kritischen Bearbeitung. Beide Methoden beruhen auf dem Formaldehydverfahren von D. A. McFadyen, H. D. Watkins und P. R. Anderson[4]. Der Unterschied beider Methoden liegt darin, daß C—P für die Oxydation des Mannits mittels Perjodsäure 0,1 n Schwefelsäure, H—R dagegen 1,21 n Schwefelsäure verwenden. Hierdurch wird bedingt, daß das Oxydationsprodukt des Mannits bei der C—P-Reaktion rotviolett, bei der Behandlung nach H—R jedoch purpurrot gefärbt ist (Absorptionskurven im Original). Die Lichtabsorption bei 570 mμ ist aber in beiden Fällen praktisch die gleiche; es ergibt sich bei C—P eine Standardabweichung von 2,3% gegenüber 2,5% bei H—R. Dagegen zeigt sich, daß die Mannitwerte beträchtlich durch den Zusatz von Natriumfluorid zu dem Blut (um Glykolyse zu vermeiden) beeinflußt werden und zwar deshalb, weil der NaF-Zusatz eine Veränderung des Volumens des Blutes dergestalt bewirkt, daß das Volumen um so größer wird, je mehr NaF zugesetzt wird. Nimmt man das reziproke Volumen von Plasma ohne Zusatz gleich 100 an, so beträgt es bei dem gleichen Blut mit einem Gehalt von 20 mg NaF/4 ml Blut 91, mit 40 mg NaF/4 ml Blut 87. Da für die Durchführung der Mannitbestimmungen jedesmal 4 ml Blut abgemessen werden, ergibt sich, daß bei stark NaF-haltigem Blut dessen Menge in 4 ml relativ geringer ist, als wenn Blut mit

geringem NaF-Gehalt oder ohne dieses eingesetzt wird. Hierdurch erklären sich auch die Diskrepanzen der durch verschiedene Autoren ermittelten Mannitwerte in Blut.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 165—168 (1958). Med. Klinik. Staatsuniv. Utrecht (Holland). — [2] J. biol. Chemistry **170**, 165 (1947). — [3] Exploration fonctionelle du rein, Flammarion, Paris 1949. — [4] J. biol. Chemistry **158**, 107 (1945).

K. Söllner

Einen Mikronachweis für Mucopolysaccharide (MPS) durch Fällung mit Toluidinblau fand N. Blumenkrantz[1]. — *Ausführung.* Man bringt einen Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Toluidinblau (George T. Gurr, London) auf einen Objektträger, setzt daneben einen Tropfen der gepufferten Lösung eines MPS und mischt. Als Pufferlösungen verwendet man Lösungen von Clark und Lubs oder von Michaelis. Die Beobachtung erfolgt 10 min nach dem Mischen der Lösungen. *Hyaluronsäure* in einer Lösung von p_H 6 liefert bei vorsichtigem Mischen beider Tropfen langgestreckte, dunkelviolett gefärbte Fäden und Fasern, erfolgt die Mischung jedoch durch lebhaftes Umrühren mit einem Glasstab, so bilden sich charakteristisch gekörnte Niederschläge. Mit Lösungen von *Heparin* von p_H 6 tritt ein purpurroter zusammenhängender Niederschlag auf, *Chondroitinschwefelsäure* erzeugt bei gleichem p_H-Wert ein feinkörniges purpurviolett gefärbtes Granulat. Doch treten auch Fällungen auf, wenn die Stoffe in saurem Medium von p_H 2 gelöst werden. Ebenso bilden sich Präcipitate von charakteristischer Form mit der Glaskörperflüssigkeit von Rindern, gesunden und kranken Menschen, Subretinalflüssigkeit und Auszügen aus Linse und Cornea. Das Verfahren gestattet noch die Erkennung von 0,5 μg einer der angeführten MPS (Mikrophotos im Original).

[1] Clin. Chemistry **3**, 696—702 (1957). Hebrew Univ. Hadarsah Med. School, Jerusalem (Israel). K. Söllner

Die chemische Bestimmung von Epinephrin (E) und Norepinephrin (NE) im Plasma von Menschen- und Hundeblut beschreiben H. L. Price und M. L. Price[1]. — *Arbeitsweise:* Man entnimmt die Blutproben in mit Heparin befeuchtete Kanülen, schüttelt und trennt das Plasma durch 20 min langes Zentrifugieren ab. Dann bringt man dieses durch Umschwenken in einem Becherglas, wodurch die Abgabe von Kohlendioxyd verursacht wird, auf einen p_H-Wert von 8,0 $\pm$ 0,3 und gibt es auf eine Absorptionssäule aus 1 g Aluminiumoxyd (Woelm, alkalifrei, Grad I) das bis zur Spitze der Kolonne mit dest. Wasser beschickt ist (Einzelheiten über die Form der Chromatographierröhre im Original). Durch Nachdrücken mit Luft läßt man das Plasma die Säule passieren, so daß 1—2 ml/min auslaufen. Hat der Meniskus der Plasmafüllung den oberen Rand des Aluminiumoxyds erreicht, wird mit 5 ml 0,2 n Natriumacetatlösung, dann mit 5 ml dest. Wasser nachgewaschen. Hierauf extrahiert man die Säule mit 6 ml 0,3 n Essigsäure und bewahrt das Eluat in gefrorenem Zustande auf. Nun versetzt man zwei aliquote Teile des Eluates (2—3 ml, I u. II), mit etwas 0,04%iger Bromthymolblaulösung als Indicator, bringt es durch tropfenweisen Zusatz von n Natronlauge auf p_H 6, wobei sich der Indicator lichtgrün färbt und fügt 1 ml n Natriumacetatpuffer (p_H 7,6—8,0) zu. Es darf keinesfalls zu stark alkalisiert werden. Dann versetzt man Probe I mit 0,1 ml 0,25%iger Kaliumcyanoferrat(III)-lösung (KCF), mischt und gibt nach 5 min 0,10 ml 2,0%iger Ascorbinsäurelösung (AS) und 0,9 ml 20%ige Natronlauge zu. Weitere 4 min nach dem Zusatz der AS bringt man durch Zugabe von 2,0 ml 5 n Essigsäure auf etwa p_H 5. Zur Herstellung der Blindprobe beschickt man II zuerst mit AS, unmittelbar darauf mit KCF und verfährt dann weiter wie beschrieben. Von beiden Ansätzen bestimmt man, nachdem sie auf das gleiche Volumen (6—7 ml)

verdünnt wurden, je 7 und 10 min nach dem Zusatz der Natronlauge in einem Farrand-Photofluorometer die Fluorescenz bei 391—408 mμ und bei 436 mμ und vergleicht deren Intensität mit der auf gleiche Weise aus Standardlösungen von E oder NE gewonnenem. (Einzelheiten und Berechnung der Konzentrationen im Original.) Das Verfahren gestattet die Bestimmung von noch 1 mμg E oder 2—3 mμg NE.

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 769—777 (1957). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

K. Söllner

Über die Bestimmung von 3,4-Dihydroxybenzoesäure (I), Coffeinsäure (II) und Gallussäure (III) neben Pyrogallol (IV) mittels der Mitchwell-Reaktion berichtet S. L. Tompsett[1]. *Extraktion:* Man erhitzt 10 ml Urin mit 1 ml 10 n Salzsäure 1 Std lang im siedenden Wasserbad, schüttelt die abgekühlte Flüssigkeit 3mal 2 min lang mit je 40 ml Äther aus und läßt die vereinigten Auszüge bei Raumtemperatur zur Trockne verdunsten. a) Liegt I, II oder III vor, so nimmt man den Rückstand in 0,5 ml Wasser auf, gibt 0,5 ml einer Lösung von 0,1 g Eisen(II)-sulfat · 7 H_2O und 0,5 g Kaliumnatriumtartrat in 100 ml Wasser zu, versetzt dann mit 10 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung und mit 1 ml 2 n Ammoniaklösung und ermittelt nach 20 min langem Stehen im Unicam Spektrophotometer S.P. 350 die Extinktion bei 560 mμ gegen einen Blindansatz. Als Vergleich dient ein Standard von 250 μg der entsprechenden Substanz. b) Ist neben einer der Catecholsäuren noch IV vorhanden, so extrahiert man 20 ml Urin, halbiert die vereinigten Ätherauszüge und verfährt mit der ersten Hälfte wie bei a). Die zweite Hälfte dampft man im Vakuum auf dem siedenden Wasserbad ein, nimmt den Rückstand in 80 ml Äthanol auf, verdampft dieses im Vakuum und wiederholt diese Prozedur, wodurch das gesamte IV entfernt wird. Nach Durchführung der Mitchell-Reaktion ergibt die Differenz beider Messungen den Gehalt an IV. c) Sind I, II und III gleichzeitig vorhanden, so werden die Komponenten papierchromatographisch getrennt. Man zieht auf einem Whatman Nr. 1 Papierstreifen von 15 cm Breite zwei waagerechte Linien im Abstand von 3 cm, bringt zwischen diese den in 10 ml Äthanol gelösten Ätherextrakt von 10 ml Urin und entwickelt nach dem Trocknen mit der organischen Phase des Systems n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40:10:50) bis zu einer Laufstrecke von 30 cm. Nach dem Trocknen zerschneidet man das Papier zwischen Startlinie und Lösungsmittelfront in 10 gleiche Teile, extrahiert jeden Abschnitt über Nacht mit kaltem Äthanol, verdampft diesen und führt mit jedem Extraktionsrückstand die Mitchell-Reaktion durch. Die Auszüge der Streifen 5 und 6 ergeben den Gehalt an III, die der Streifen 7 und 8 bzw. 8 und 9 die vorhandenen Mengen I und II, wobei sich beide Stoffe überlappen. Durch Verlängerung der Laufstrecke lassen sich auch diese beiden Substanzen völlig trennen.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 157—161 (1958). Northern Gen. Hosp., Edinburgh (Schottland).

K. Söllner

Die Bestimmung von Sulfobromphthalein (BSP) in Serum wird von D. Seligson, J. Marino und E. Dodson[1] photometrisch durchgeführt. BSP ist ein Farbstoff, der in alkalischer Lösung purpurrot gefärbt ist und in saurem Gebiet nach farblos umschlägt. Der Unterschied in der Farbintensität ist der BSP-Konzentration proportional. — *Arbeitsweise.* Man mischt 0,50 ml Serum mit 3,5 ml alkalischer Pufferlösung (12,2 g $Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O$, 1,77 g $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ und 3,20 g Natrium-p-toluolsulfonat werden in Wasser gelöst, auf 500 ml verdünnt und mit 1 n Natronlauge oder 1 n Salzsäure auf p_H 10,6 bis 10,7 eingestellt) und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 580 mμ. Vergleichslösung ist Wasser. Anschließend wird 0,10 ml Säurereagens (2 m Natriumdihydrogenphosphatlösung) hinzugefügt und die Extinktion erneut gemessen. Mit 0,50 ml einer Standardlösung, die 10,0 mg BSP/100 ml enthält, wird in derselben Weise verfahren. Zur Berechnung

der BSP-Konzentration im Serum gilt dann folgende Beziehung: Milligramme BSP/100 ml Serum = 10,0× Extinktion der Probelösung/Extinktion der Standardlösung. Die Bestimmung kann auch im Mikromaßstab (0,1 ml Serum; 0,7 ml Pufferlösung; 0,02 ml Säurereagens; 1 cm-Mikroküvetten) durchgeführt werden. Unterschiedliche Mengen Albumin, Bilirubin, Hämoglobin und etwa vorhandene Trübstoffe stören nicht.

[1] Clin. Chemistry **3**, 638—645 (1957). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).
K. Machner

Ein Ultramikroverfahren zur Bestimmung von Sulfonamiden in Blutserum beschreiben R. P. MacDonald und J. Ploompuu[1]. — *Arbeitsweise.* Man bringt 25 μl Serum in ein Zentrifugenglas, gibt 500 μl 10%iger Trichloressigsäurelösung zu, mischt und zentrifugiert nach 2 min langem Stehen. 100 μl des blanken Zentrifugates versetzt man in einem 13×100 mm-Röhrchen mit 200 μl Wasser, 50 μl 0,5%iger Natriumnitritlösung und fügt nach gutem Mischen und 3 min langem Stehen unter Vermeidung von direkter Sonnenbestrahlung 100 μl 1%iger Ammoniumsulfamatlösung zu, mischt wieder und läßt nochmals 3 min lang stehen. Zuletzt gibt man 100 μl 0,2%ige wäßrige N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung zu, schüttelt gut durch und ermittelt im Beckman-Spektrophotometer die Extinktion der Lösung bei 540 mμ gegenüber einer Blindprobe mit Trichloressigsäure. Durch Vergleich mit Standardkurven kann der Sulfonamidgehalt des Serums bestimmt werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 147—150. Harper Hosp., Detroit, Michigan (USA).
K. Söllner

Über polarographische Untersuchungen cytostatischer Chinonderivate (*Äthylenimino-* und *N-Lost-Derivate des Benzochinons*) berichten H. Berg und K. H. König[1]. Die Aufnahme der polarographischen Kurven erfolgte in üblicher Weise in geeigneten Lösungsmitteln unter Zusatz von Leitsalzen. Durch Aufnahme von zwei Elektronen gehen die Chinone in die entsprechenden Hydrochinone über, wobei je nach Lösungsmittel eine oder zwei Stufen im Polarogramm festzustellen sind, deren Höhe der Konzentration proportional ist. Die Halbstufenpotentiale der Chinone liegen bis zu —1,1 V niedriger als das Potential des p-Benzochinons und verändern sich etwa um 60 mV/p_H-Einheit. Die Verschiebung der Potentiale erklären Verff. durch eine Negativierung der =CO-Gruppe infolge Elektronenverschiebung vom Stickstoff zum Ring hin, wobei die Potentialverschiebungen ein Maß für die Resonanzenergie abgeben. Der cytostatische Effekt erhöht sich, wenn die Halbstufenpotentiale (bei p_H 7) positiver als —0,5 V gegen die Normal-Kalomelelektrode liegen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 140—145 (1958). Inst. Mikrobiol. exp. Therapie, Jena.
H. Wunderlich

Zur Bestimmung des Ascorbinsäuregehaltes des Bluts nach Tillmans gibt B. G. Bjelenkij[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* 4 ml Metaphosphorsäurelösung (siehe unten) werden mit 1 ml nicht hämolysiertem Blutplasma vermischt und nach 15 min durch ein Filter von 7 cm Durchmesser gegeben. 2,5 ml des Filtrates werden mit 0,0002 n Tillmans'scher Lösung (0,0002 n 2,6-Dichlorphenolindophenollösung) titriert. In einem Kontrollversuch werden 2 ml Metaphosphorsäurelösung mit der Tillmans'schen Lösung titriert. Der Ascorbinsäuregehalt x errechnet sich aus der Formel: $x = [(a - w) \cdot 200 \cdot 0{,}088\ K]/5 = 3{,}52\ (a - w)\ K$, in der a und w die bei der Titration und beim Kontrollversuch verbrauchten Milliliter Tillmans'scher Lösung

und K der Faktor dieser Lösung sind. — *Metaphosphorsäurelösung.* a) 5 ml 10%ige alkalische Natriummetaphosphatlösung werden mit 15 ml 0,2 n Salzsäure versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung hat den p_H-Wert 1,85. b) 20 ml 10%iger Lösung glasiger Metaphosphorsäure versetzt man mit 4 ml 10%iger Natronlauge und ergänzt mit Wasser auf 100 ml (p_H-Wert 2,0).

[1] Laborat. Delo **3**, H. 6, 7—11 (1957) [Russisch]. E. Förster

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung von α-Tocopherol in getrockneten Herzmuskelpräparaten nehmen J. Bouman und E. C. Slater[1] nach zwei Verfahren vor: Im Verfahren A werden durch Behandlung mit Ascorbinsäure und Salzsäure α- Tocopherolchinon und -hydrochinon in α-Tocopherol umgewandelt und somit deren Summe + Tocopherol bestimmt, im Verfahren B wird nur α-Tocopherol ermittelt. — *Verfahren A.* 3 g des trockenen Präparates (mit 1,8 g Protein) werden 4 Std lang im Dunkeln mit 60 ml abs. Äthanol, das 0,1 g Pyrogallol enthält, im Soxhlet-apparat extrahiert. Nach Abdampfen des Alkohols unter N_2 wird der Rückstand in 3 ml Äthanol gelöst, worauf man 1 ml konz. Salzsäure und 200 mg Ascorbinsäure zufügt. Nach 30 min Kochen werden 6 ml Äthanol und 3 ml Kalilauge (40 g KOH + 27 ml Wasser) zugefügt und die Mischung in einem Wasserbad von 86° C 10 min lang erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird das Unverseifbare mit 4 Anteilen Petroläther (Kp. 40°—60° C) (30, 30, 20 und 20 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherextrakte werden zweimal mit 10 ml 0,5%iger (w/v) Kalilauge und 4 mal mit 10 ml Wasser gewaschen. Der Petroläther wird durch Abdampfen unter N_2 entfernt, der Rückstand in 5 ml abs. Methanol gelöst. Nach Stehen über Nacht bei —15° C werden die ausgefallenen Sterine durch Filtrieren durch eine Glassinterplatte entfernt. Das klare Filtrat wird unter N_2 eingedampft und der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird durch eine Säule (10×1 cm) aus Floridin XS laufen gelassen, um etwa vorhandenes Carotin oder Vitamin A zu entfernen. Mit zweimal 10 ml Benzol wird die Säule gewaschen. Die Benzollösungen werden eingedampft (unter N_2), der Rückstand in 0,6 ml Äthanol gelöst (Lösung T). Die äthanolische Lösung wird der Papierchromatographie nach J. Green, S. Marcinkiewicz und P. R. Watt[2] unterworfen, die α-Tocopherol durch Besprühen mit $FeCl_3$-Lösung und α,α′-Dipyridyl in Äthanol sichtbar machen. Mehr empfohlen wird allerdings das Reagens von F. Brown[3] (1,7 g $AgNO_3$ + 50 ml Wasser + 33 ml Methanol + 17 ml Ammoniak [D 0,88]). Die Flecken entwickeln sich im Dunkeln, das Papier wird dann mit Thiosulfatlösung behandelt und schließlich mit Wasser zur Entfernung von $AgNO_3$ gewaschen. Zur Papierchromatographie wird ein Stück eines mit $ZnCO_3$ imprägnierten Papiers Whatman Nr. 1 (26×21 cm) in 6 Streifen von je 3,5 cm unterteilt. 20 μg D,L-α-Tocopherol werden auf dem ersten und vierten Streifen, 0,01 ml der Lösung T auf dem zweiten und fünften Streifen und Tocopherol + Lösung auf dem dritten und sechsten Streifen aufgetragen. Es wird 75 min lang mit Cyclohexan absteigend chromatographiert. Nach Trocknen mit N_2 wird das Papier halbiert und die eine Hälfte mit $AgNO_3$-Lösung besprüht. Die nach 15 min im Dunkeln auftretenden Tocopherolflecken dienen dazu, um die Position des Tocopherols auf der andern Hälfte des Papiers zu markieren. Diese Stellen werden zusammen mit gleichgroßen Blindflecken unterhalb der Tocopherolflecken ausgeschnitten und jeweils mit 2 ml Äthanol von 60° C versetzt. Die Tocopherolgehalte der Lösungen werden nach der Methode von A. Emmerie und C. Engel[4] bestimmt. 1 ml einer 0,5%igen α,α′-Dipyridyllösung in Äthanol und 1 ml einer 0,2%igen äthanolischen $FeCl_3$-Lösung werden zugefügt und die Extinktion bei 520 mμ nach 2 min im Dunkeln gemessen. Die Extinktion bleibt etwa 5 min konstant. Es wird jeweils gegen die Lösung der Blindflecken, die in der gleichen Weise behandelt worden sind, gemessen. Die Extinktionen, die dem α-Tocopherol als

innerem Standard (Differenz zwischen dem 5. und 6. Streifen) und äußerem Standard (4. Streifen) zugehörten, waren ziemlich gleich. Das Mittel zwischen beiden Standards dient zur Berechnung des Tocopherolgehaltes im Präparat. — Das *Verfahren B* wird in gleicher Weise aufgeführt nur mit dem Unterschied, daß die Behandlung mit Ascorbinsäure und Salzsäure wegfällt.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **26**, 624—633 (1957). Univ. Amsterdam (Niederlande). — [2] J. Sci. Food Agric. **6**, 274 (1955). — [3] Biochemic. J. **52**, 523 (1952); vgl. diese Z. **141**, 138 (1954). — [4] Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942). L. Acker

Die quantitative Bestimmung des Prothrombingehaltes von Frischblut durch Titration mit Hirudin kann nach F. Markwardt[1] nach folgendem *Verfahren* durchgeführt werden: Man pipettiert in ein Reagensglas 0,05 ml einer 600 AT.-E/ml enthaltenden Hirudinlösung (siehe unten), fügt genau 0,2 ml aus der Fingerbeere frisch entnommenes Blut und 0,1 ml Thrombokinase (siehe unten) zu und läßt nach dem Vermischen 30 min lang stehen. Dann gibt man in Abständen von 1 min je 0,01 ml Thrombinlösung (siehe unten) zu, mischt durch Kippen des Reagensglases und prüft die Gerinnung, indem man das Gläschen 1 min nach dem Zusatz der Thrombinlösung um etwa 80° neigt. Den Zusatz von Thrombinlösung setzt man so lange fort, bis aus dem um 90° gekippten Glase kein Blut mehr ausfließt, also völlige Gerinnung eingetreten ist. Den Prothrombingehalt (PT) des Frischblutes ermittelt man aus folgender Formel: PT = Vorgelegte Hirudinmenge in AT.-E — verbrauchte Menge Thrombinlösung in ml · 100 · Faktor der Thrombinlösung. *Hirudinlösung.* Man löst standardisierte Hirudinverreibung (Herstellung im Original) zu 600 AT.-E in destilliertem Wasser (Haltbarkeit 2 Monate). *Thrombinlösung.* Man löst aus dem Handel bezogenes Thrombin zu 100 N.I.H-E/ml in dest. Wasser und titriert die Lösung gegen standardisierte Hirudinlösung, indem man von dieser eine 10 AT.-E entsprechende Menge in einem Reagensglas mit 0,2 ml Citratblut versetzt und wie beschrieben titriert. Den Faktor F dieser Lösung berechnet man aus der Gleichung: F = vorgelegte Menge Hirudin AT.-E/verbrauchte Menge Thrombinlösung in ml · 100. *Thrombokinase-Lösung.* Man verwendet die für die Bestimmung der Prothrombinzeit im Handel befindlichen Gewebsthrombokinase-Präparate in der für diese Bestimmung üblichen Konzentration und setzt zu 9 Teilen 1 Teil 0,1 m $CaCl_2$-Lösung.

[1] Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **232**, 487—498 (1958). Univ. Greifswald. K. Söllner

Ein neues Mikroschnellverfahren zur Bestimmung des Prothrombin(PT)-Gehaltes von Blut beschreiben S. Gollub, J. Black und A. W. Ulin[1]. — *Arbeitsweise.* Man mischt 4,5 ml normales frisches Menschenblut mit 0,5 ml 0,1 m Oxalatlösung, zentrifugiert und „deprothrombinisiert" das abgetrennte Plasma durch Adsorption an Aluminiumoxydgel, wie es in einer früheren Arbeit der Verff. beschrieben worden ist[2]. Die Gerinnungszeit dieses Plasmas beträgt mehr als 4 min. Genau 0,5 ml des nach der beschriebenen Technik gewonnenen Plasmas bringt man in ein siliconisiertes Wintrobe-Röhrchen, gibt 0,02 ml 0,1 m Oxalatlösung zu, liest das genaue Volumen der Mischung ab, bringt einige Tropfen der Fingerbeere entnommenes Frischblut mittels einer siliconisierten Pasteur-Pipette zu dieser Mischung, mischt intensiv und zentrifugiert. — Das anschließend abgelesene Volumen betrage 0,75 ml, das der abgesetzten roten Blutkörperchen 0,10 ml, so daß das zugesetzte Plasma einem Volumen von 0,13 ml = 23% des Gesamtvolumens entspricht. Die Gerinnungszeit dieser Mischung betrug 36,8 und 37,5 sec, der nach dem üblichen einstufigen Verfahren festgestellte PT-Gehalt wurde mit 15,5% ermittelt.

Dann errechnet sich der PT-Gehalt des Testplasmas zu $15{,}5/23 \cdot 100 = 67\,\%$. Der Fehler dieser Methode beträgt 8% (Skizzen und Diagramm im Original).

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 326—329 (1957). Sidney Hillman Med. Center und Hahnemann Med. College Hosp., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Gollub, S., F. E. Kaplan, D. R. Meranze u. D. C. Schechter: Science **114**, 499 (1951). K. Söllner

Die Bestimmung von Phylloerythrin (P-E) in Blut führt D. D. Perrin[1] nach folgendem *spektrophotometrischen Verfahren* durch: Man schüttelt 10 ml Serum oder Plasma mit 20 ml Äther (Ae), fügt 30 ml einer Mischung gleicher Teile Ae und Eisessig zu, schüttelt kräftig durch, läßt 30 min lang verschlossen stehen und dekantiert die Ae-Phase in einen Schütteltrichter. Den Rückstand schüttelt man noch 3mal mit je 10 ml Ae aus, dekantiert diesen jeweils nach mehreren Minuten langem Stehen und schüttelt anschließend die vereinigten Ae-Auszüge 3mal mit je 20 ml 2%iger Salzsäure aus. Die HCl-Auszüge wäscht man 2mal mit je 5 ml Ae, den man wieder zum Original-Ae-Extrakt gibt. Nun extrahiert man diesen 3mal mit je 4 ml 20%iger Salzsäure, zentrifugiert die kombinierten Säureauszüge und wäscht sie wieder mit 1—2 ml Ae aus. Dann überschichtet man die 20%ige Säure mit 2 ml Ae, fügt 25 ml einer 0,9 m Lösung von Natriumacetat in 1,5 m Natronlauge zu und schüttelt die alkalisierte Flüssigkeit 3mal mit je 3 ml Ae aus. Nachdem man das Volumen der vereinigten Ae-Auszüge gemessen hat (V), bestimmt man ihre optische Dichte in einer verschlossenen 2 cm Küvette bei 412, 414, 417, 423, 429 und 470 mμ gegen Wasser als Blindwert. Die Konzentration der gesuchten Substanz im Plasma errechnet man aus der Formel (Absorptionsspektrum des P-E und Ableitung der Formel im Original): $C\ (\text{mg P-E/100 ml}) = 0{,}020 \cdot V \cdot (E_{414} - E_{470})$.

[1] Biochemic. J. **68**, 314—318 (1958). Dep. Agric., Hamilton (Neu-Seeland). K. Söllner

Über die colorimetrische Bestimmung von Dipicolinsäure in Bakteriensporen berichten F. W. Janssen, A. J. Lund und L. E. Anderson[1]. — *Ausführung.* 5 ml einer Sporen-Aufschlämmung (4—20 mg Sporen-Trockengewicht) werden 15 min im Autoklaven bei 1,1 atü behandelt. Danach wird abgekühlt, mit 0,1 ml 1 n Essigsäure angesäuert und 1 Std bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach zentrifugiert man 10 min lang bei 1500 g und entnimmt der überstehenden klaren Flüssigkeit 4,0 ml. Man fügt hierzu 1 ml frischbereitete Reagenslösung (1% $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 1% Ascorbinsäure in 0,5 m Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,5), worauf sich die Rotfärbung sofort ausbildet und dann 2 Std konstant bleibt. Die Messung erfolgt bei 440 mμ gegen 4 ml der Probenlösung, der man anstelle von 1 ml Reagenslösung 1 ml Wasser zugesetzt hat. Die Einmeßkurve wird mit einer Testlösung, die 100 μg Dipicolinsäure/Milliliter enthält, unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Sie erfüllt unter den angegebenen Bedingungen von 30—160 μg/ml das Lambert-Beersche Gesetz. — Störungen durch andere α-Carboxy-pyridinverbindungen werden nicht beobachtet. Vergleichsanalysen, bei denen die Dipicolinsäure chromatographisch abgetrennt und das Eluat UV-spektrophotometrisch gemessen worden ist, zeigen gute Übereinstimmung mit den colorimetrisch gefundenen Werten.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **127**, 26—27 (1958). Hormel Inst., Univ. Austin, Minn. (USA). H. Pohl

Eine einfache Methode zur Bestimmung von N^1-Methylnicotinamid (MNA) im Urin gibt T. Asami[1] an. MNA reagiert in alkalischer Lösung mit Aceton zu einer Verbindung, die auf fluorimetrischem Wege bestimmt werden kann. — *Arbeitsvorschrift.* 2—5 ml Urin werden in einem graduierten Reagensglas mit verd. Essigsäure oder Natriumacetatlösung auf p_H 5—7 eingestellt. Man gibt 2 ml 0,1 m Acetatpuffer vom p_H 5,5 (20 ml einer Lösung von 5,74 ml Eisessig im Liter + 80 ml einer

Lösung von 13,6 g Natriumacetat im Liter) hinzu und verdünnt mit dest. Wasser bis auf 10 ml. Dieses Gemisch läßt man durch eine Permutitsäule (gefüllt mit 2 ml aktiviertem Permutit, Teilchengröße 0,3—0,5 mm; zur Aktivierung wird mit Wasser behandelt, mit dem 10fachen Volumen 3%iger Essigsäure gekocht und zweimal mit der gleichen Lösung gewaschen; dann wäscht man mit Wasser bis zur völligen Freiheit von Chloriden und bewahrt unter Wasser auf) mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min laufen. Die Säule wird mit 10 ml heißem (60—80° C) Wasser gewaschen. Es wird mit ebenso heißer KCl-HCl-Lösung (25% KCl in 0,1 n Salzsäure) eluiert und mit der gleichen Lösung auf 10 ml aufgefüllt. 0,5 ml des Eluats werden in einem 5 ml-Reagensglas mit 0,5 ml dest. Wasser, 0,5 ml KCl-HCl-Lösung und 0,5 ml Aceton versetzt. Dann fügt man 0,2 ml 6 n Natronlauge zu und schüttelt gut durch. Nach 10 min wird mit 0,3 ml 6 n Salzsäure angesäuert, nach weiteren 3 min hält man 5 min lang in einem Wasserbad von 85—90° C. Nach Abkühlen in Wasser gibt man 1 ml 2%ige KH_2PO_4-Lösung zu und füllt auf 5 ml mit dest. Wasser auf. Der p_H-Wert soll dann 1,8 betragen. Eine Blindprobe ohne Aceton (C) wird empfohlen, und darüber hinaus werden noch zwei Blindproben ohne Urin, davon eine mit, die andere ohne Aceton (C_o) angesetzt. Die Lösung wird in einem Fluorometer gegen einen Bezugsstandard (Chininsulfat) gemessen (Stammlösung: 10 mg Chininsulfat in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure. Arbeitslösung: 1 ml der Stammlösung in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure). Die Eichkurve wird auf logarithmischem Papier aufgetragen, sie ist bei logarithmischer Teilung beider Ordinaten eine Gerade. Zur Berechnung dient folgende Gleichung: mg MNA/100 ml Urin $= (a - F)\,100/U$. (a = mg MNA aus der Eichkurve, $F = c - c_o$, dabei ist c der in Milligramm MNA ausgedrückte Fluorescenzwert der Blindprobe C und c_o derjenige der Blindprobe C_o. U = Anzahl Milliliter Urin.) Das Verfahren eignet sich zur Serienbestimmung.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **3**, 189—202 (1957). Med. General Lab., San Francisco, Calif. (USA). L. Acker

Zur Bestimmung von Isoniazid (Isonicotinsäurehydrazid) in Blutserum, Plasma und Cerebrospinalflüssigkeit empfehlen V. Scardi und V. Bonavita[1] folgende Arbeitsweise: Man schüttelt 1 ml *Serum* in einem Zentrifugierröhrchen mit 2 ml Wasser, versetzt dann mit 1 ml 20%iger Metaphosphorsäurelösung und zentrifugiert nach 10 min mit 4000 U/min. Bei *Cerebrospinalflüssigkeit* werden 2 ml davon mit 1 ml Wasser versetzt und wie angegeben weiterbehandelt. Von der überstehenden Flüssigkeit werden 2 ml in ein Colorimetrierrohr pipettiert und mit 0,5 ml (16,5%iger) Diammoniumphosphatlösung und 0,5 ml 0,2%iger Natriumpentacyanoaminoferrat(II)-lösung in 0,02 n Ammoniak versetzt. Nach jedem Zusatz wird gut umgeschüttelt. Nach 5—10 min wird die Gelbfärbung mit einem Blaufilter gegen einen Blindansatz colorimetriert. Zum Vergleich dient eine 0,1%ige Stammlösung von Isonicotinsäurehydrazid, die selbst im Kühlschrank nur 8 Tage haltbar ist. Disese wird vor Gebrauch auf 100 µg/ml verdünnt. — Zur *Herstellung von Natriumpentacyanoaminoferrat(II)* läßt man 10 g gepulvertes Nitroprussidnatrium mit 32 ml konz. Ammoniak über Nacht im Kühlschrank stehen, versetzt mit abs. Äthanol und wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Äther aus.

[1] Clin. Chemistry **3**, 728—731 (1957). Univ. Neapel (Italien). B. Rossmann